



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências

Ano 2016

Zacarias Fernandes
de Oliveira

Reabilitação Ambiental das Minas da Urgeiriça
(Centro de Portugal) - Estágio Curricular na
Empresa EDM



Zacarias Fernandes
de Oliveira

Reabilitação Ambiental das Minas da Urgeiriça
(Centro de Portugal) - Estágio Curricular na
Empresa EDM

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães, Bolseiro de pós-doutoramento da Unidade de Investigação Geobiociências, Geoengenharias e Geotecnologias (GEOBIOTEC)/Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

“Do you think there's something unknown out there?
A prehistoric God that doesn't want to be awoken.
Something hiding there in the depths,
That bides its time.
And dreams of petroleum and heavy metals.
That dreams of fossils and dead corals.
That dreams of radiated atolls.”

Kent, Petroleum

o Júri

presidente

Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva

Professor catedrático da Universidade de Aveiro (Presidente) (Orientador)

Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães

Bolseiro de pós-doutoramento da Universidade de Aveiro (Co-Orientador)

Eng. Rui Pedro Ferreira Pinto

Quadro da Empresa de Desenvolvimento mineiro (Supervisor na empresa de acolhimento)

Prof. Doutor Alcides Pereira

Professor Associado c/ Agregação da Universidade de Coimbra (Arguente)

agradecimentos

O primeiro devido agradecimento é dirigido ao apoio incondicional dos meus pais, sem os quais isto não teria sido possível. O presente trabalho é visto por mim como um singelo contributo meu ao oceano de conhecimento científico, resultado do conhecimento e experiências consolidadas ao longo dos anos na UA e da experiência de estágio curricular na empresa EDM.

Quero, portanto, agradecer à EDM, especialmente na pessoa do Eng.º Carlos Caxaria, por ter aceite a minha proposta de estágio, oferecendo-me uma oportunidade única de trabalhar numa área que me apaixona com uma equipa excepcional. Desde logo, aos Eng.º Carlos Martins e Eng.º Rui Pinto pelo apoio, auxílio, conhecimentos e lições de vida que comigo tiveram a amabilidade de partilhar ao longo do período de estágio. Assim como à Doutora Catarina Diamantino e ao Eng.º Edgar Carvalho pelos conselhos, ideias, propostas e críticas construtivas. O meu estágio não poderia ter sido mais rico, e são poucas as palavras para agradecer à EDM o contributo que me proporcionou para o meu crescimento como profissional.

Agradeço também ao Prof. Doutor Eduardo, que ao longo dos anos me foi inspirando e motivando o meu entusiasmo pela geoquímica. Aceitando orientar-me nesta última fase académica, as suas paciência, exigência e apoio, desde à Albânia até hoje, foram imensuráveis. Agradecimento que se estende ao meu co-orientador Doutor Nuno Durães, com suas questões incisivas e rigor sempre presente. Os meus orientadores fortaleceram bastante, não apenas a qualidade deste trabalho, mas também o meu desenvolvimento como cientista.

Ao longo destes anos na academia, muitos foram os docentes que me motivaram a trilhar o caminho no qual me encontro hoje, mostraram-me o que deve ser um Engenheiro e um cientista, assim como fomentaram a minha curiosidade, integridade e a minha busca pelo conhecimento.

Na AIESEC onde encontrei uma plataforma para testar, trabalhar e realizar esses pressupostos, assim como pude privar com uma rede de pessoas, que partilham um mesmo objectivo – o de melhorar a sociedade melhorando-se a si próprio e ao seu círculo. Os seus ideais de dedicação, trabalho, erro e aprendizagem, sempre estarão presentes na minha pessoa.

Quero agradecer a todas as pessoas que contribuíram para este trabalho, desde os funcionários do DeGeo, ao Barraca, ao Pedro e à Irina pelo apoio e vários contributos prestados durante a realização deste trabalho.

Quero agradecer ao Pedro, Verónica, Tiago, Rui e à Inês, cujo apoio foi enorme. Last but not least, this list wouldn't be complete, without mentioning the various working teams in AIESEC, from Aveiro to Tirana. You've made me grow, dream. You are my inspiration. Specially you, Gena, Lera and Gita.

Muito Obrigado a todos.

Palavras-chave

Geoquímica ambiental, Metodologias de reabilitação ambiental, Tratamentos Passivos, Urânio, Mina da Urgeiriça,

resumo

Este trabalho resulta de um estágio curricular efectuado na EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA, que detém a concessão da recuperação ambiental das 175 antigas áreas mineiras abandonadas em Portugal. O estágio foi realizado nos escritórios das antigas minas da Urgeiriça em plena região Uranífera das Beiras.

O presente estudo teve como objectivo principal a análise da evolução espacial e temporal do tratamento passivo do Poço 4 da Mina da Urgeiriça, com um enfoque nas reacções químicas, nos parâmetros físico-químicos e barreiras físicas que influenciam o comportamento geoquímico do Urânio, ou seja, a sua dissolução e a sua precipitação e/ou adsorção.

Foram identificados os diferentes processos ao que o Urânio é sujeito, a eficácia das estruturas presentes, a evolução do tratamento passivo, assim como o processo de dimensionamento de um tratamento passivo.

Do conjunto de análises efectuadas conclui-se que há uma melhoria substancial das condições dos efluentes do Poço 4, por remoção de radionuclídeos e metais pesados, face aos dados históricos do local. Assim, foi possível atestar a viabilidade da substituição de tratamentos activos por estruturas de tratamentos passivos como a introduzida no Poço 4.

No decurso deste estágio, foram ainda desenvolvidos pelo estagiário outras tarefas como a organização do arquivo histórico da mina, acompanhamento de projectos de reabilitação de minas de urânio em curso, assim como o acompanhamento dos planos de monitorização que a EDM tem em curso.

Actividades de grande importância não só representando uma aprendizagem das várias etapas e constrangimentos de um processo de reabilitação ambiental mineira, mas que também contribuíram decisivamente para a interpretação da evolução histórica e do processo de reabilitação da mina da Urgeiriça.

Keywords

Environmental geochemistry, Environmental rehabilitation technologies, Passive treatments, Uranium, Urgeiriça Mine

abstract

This dissertation resulted from a curricular internship in EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA, which was assigned the legal regime of concession for the environmental rehabilitation of the 175 abandoned mining areas in Portugal. The internship was done in the office of the Urgeiriça Mines in the Beira's Uraniferous region (Portugal).

The main objective of the present study was the analysis of the temporal and spatial evolution of the Passive treatment in the Mineshaft N°4 of the Urgeiriça Mine, with the focus on the chemical reactions, in the physical-chemical parameters and the physical barriers that are influential in the geochemical behaviour of Uranium, namely its dissolution, precipitation and/or adsorption.

The different processes to which Uranium is subjected were identified. The efficiency of the rehabilitation structures in the passive treatment were calculated, and a road map for the modelling of a passive treatment was defined.

The results show that there is a substantial improvement of the seepage in the passive treatment by the removal of radionuclides and heavy metals when comparing with historical data. Therefore, it was possible to determine that the Passive treatments, similar to the one in Urgeiriça, are a viable option to replace active treatments.

During the internship other activities were done, such as the organization of the historical archive of the mine, the follow-up of the rehabilitation projects and the provision of technical support in the monitorisation campaigns that the company has in place.

These activities were a great opportunity, not only for the understanding of the different steps of the rehabilitation processes, but were also a great source of information for the understanding of the historical evolution and the rehabilitation processes in the Urgeiriça mine.



ÍNDICE

1	Introdução	1
1.1	Natureza e âmbito da dissertação	1
1.2	Caracterização da Empresa	1
1.3	Objectivos na Empresa	2
1.4	Objectivos gerais da dissertação	3
1.5	Estrutura da Tese	5
2	Estado da arte	7
2.1	Conceitos Geoquímicos	7
2.1.1	Conceito de Mobilidade	7
2.1.2	Valores de referência e de fundo geoquímico	9
2.2	O elemento Urânio	11
2.2.1	Usos e mercado	11
2.2.2	Propriedades do Urânio	13
2.2.3	Geologia do Urânio	17
2.3	Legislação em vigor	21
2.3.1	Legislação ambiental	21
2.3.2	Legislação relativa às águas	22
2.3.3	Legislação relativa aos solos	23
2.3.4	Concursos Públicos	23
2.4	Metodologias de reabilitação ambiental	24
2.4.1	Projecto de reabilitação	25
2.4.2	Tipos de Classificação	25
2.4.3	Classificação por tipologia	26
2.4.4	Levantamento de soluções de reabilitação usadas pela EDM	32
3	Enquadramento da área em estudo	35
3.1	Enquadramento geográfico e geomorfológico	35
3.2	Enquadramento geológico	36
3.2.1	Geologia regional	36
3.2.2	Geologia local	38
3.3	Histórico da área mineira	40
3.3.1	Exploração da Mina	40
3.3.2	Reabilitação ambiental	42
4	Acções desenvolvidas no âmbito do estágio	45
4.1	Arquivo	45
4.2	Acompanhamento de obra	45
4.2.1	Nova ETAM da Urgeiriça e limpeza de lamas	46
4.2.2	Bacias de decantação da Cunha Baixa	47
4.2.3	Construção do Sistema Passivo do Vale da Abrutiga	48
4.3	Monitorização	49
4.3.1	Qualidade do ar (Dosímetros)	49
4.3.2	Qualidade da água (Piezómetros e TP)	49



4.3.3	Análises de águas	50
4.3.4	Acções de segurança	50
4.4	Análise do sistema passivo do Poço 4	51
5	Materiais e métodos	55
5.1	Tratamento dos dados.....	55
5.2	Amostragem e preparação das amostras	56
5.2.1	Monitorização EDM - Águas	56
5.2.2	Campanha de amostragem do estágio	57
6	Resultados e discussão	59
6.1	Tratamento estatístico univariado dos dados.....	59
6.1.1	Parâmetros físicos e físico-químicos	60
6.1.2	Catiões	64
6.1.3	Aniões.....	67
6.1.4	Radionuclídeos	69
6.2	Tratamento estatístico bivariado dos dados.....	73
6.2.1	Matrizes de correlação.....	73
6.3	Modelo conceptual subterrâneo.....	74
6.4	Caracterização.....	76
6.4.1	Águas	76
6.4.2	Lamas.....	81
6.4.3	Plantas	84
6.4.4	Sistema do tratamento passivo.....	86
7	Aplicações	89
7.1	Avaliação das tecnologias de reabilitação	89
7.2	Avaliação da eficiência do TP	93
7.3	Simulação da especiação química	94
7.4	Sequência de Tratamento de um TP.....	96
8	Conclusões	99
8.1	Científicas	99
8.2	Empresariais.....	101
8.3	Auto-avaliação	103
9	Referências Bibliográficas.....	107
10	Anexos	113
	Listagem de Minas	113
	Registo das digitalizações do arquivo	114
	Tratamento estatístico univariado.....	116
	Tratamento estatístico bivariado.....	119
	Factores de Concentração	120
	Documentos acessórios	121
	Artigo científico.....	124



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 LOGÓTIPO DA EDM, S.A.	1
FIGURA 1.2 DIAGRAMA TEMPORAL RELATIVO À ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO DE ESTÁGIO CURRICULAR	4
FIGURA 2.1 DIAGRAMA ILUSTRANDO A FONTE E DE DESTINO E VIAS DE EXPOSIÇÃO DOS CONTAMINANTES E A SUA INTERLIGAÇÃO COM OS DIFERENTES RECEPTORES (ADAPTADO DE FERGUSON ET AL, 1999)	7
FIGURA 2.3 DIAGRAMA QUE ILUSTRA OS CONCEITOS DE MOBILIDADE E DISPERSÃO	7
FIGURA 2.4 MOBILIDADE DOS ELEMENTOS DEFINIDA EM FUNÇÃO DO RAIO E CARGA IÓNICAS (EXTRAÍDO DE SMITH, 2007)	8
FIGURA 2.5 PREÇOS HISTÓRICOS DO U EM COMPARAÇÃO COM O AU E O PETRÓLEO (EXTRAÍDO DE NEA OCDE, 2006)	12
FIGURA 2.6 POSICIONAMENTO DO ELEMENTO URÂNIO NA TABELA PERIÓDICA	13
FIGURA 2.7 DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM RELAÇÃO AO NÚMERO ATÓMICO E NA CONSTITUIÇÃO DOS MINERAIS PRIMÁRIOS (FONTE USGS, 2016)	13
FIGURA 2.8 SÉRIES DE DECAIMENTO DO URÂNIO (FONTE WIKIMEDIA, 2016)	15
FIGURA 2.9 PODER DE PENETRAÇÃO DAS DIFERENTES PARTÍCULAS DE RADIAÇÃO IONIZANTE (FONTE: GRAÇADAQUÍMICA, 2016)	16
FIGURA 2.10 DIAGRAMA COMPARATIVO DAS VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS TECNOLOGIAS IN-SITU VERSUS EX-SITU	24
FIGURA 2.11 FLUXOGRAMA DE FUNCIONAMENTO DO MODELO DE REMEDIAÇÃO SUSTENTÁVEL (ADAPTADO DE NICOLE, 2010)	25
FIGURA 2.12 MODELO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE CIRCULAÇÃO INTERNA EM POÇO	28
FIGURA 2.13 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE TRATAMENTO POR REDUÇÃO QUÍMICA	28
FIGURA 2.14 MODELO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE TRATAMENTO POR ELETORREMEDIAÇÃO	29
FIGURA 2.15 MODELO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE TRATAMENTO COM BARREIRAS REACTIVAS PERMEÁVEIS	29
FIGURA 2.16 MODELO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO POR TRATAMENTO POR FITORREMEDIAÇÃO	30
FIGURA 2.17 MODELO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE TRATAMENTO POR CONFINAMENTO ISOLANTE	30
FIGURA 2.18 MODELO ESQUEMÁTICO DE UMA CÉLULA DE CONFINAMENTO TÉCNICO.	31
FIGURA 2.19 MODELO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE TRATAMENTO POR REMEDIAÇÃO ANAERÓBICA (ADAPTADO DE GAVRILESCU ET AL., 2009)	31
FIGURA 2.20 LOCALIZAÇÃO E INVENTÁRIO DAS 175 MINAS DEGRADADAS DO PAÍS	32
FIGURA 2.21 MEDIDAS DE REABILITAÇÃO EMPREGUES PELA EDM NAS MINAS DEGRADADAS	33
FIGURA 2.22 - LOCALIZAÇÃO DAS MINAS URANÍFERAS DEGRADADAS E AS VISITADAS DURANTE O ESTÁGIO	34
FIGURA 2.23 MEDIDAS DE REABILITAÇÃO EMPREGUES PELA EDM NAS MINAS URANÍFERAS DEGRADADAS.	34
FIGURA 3.1 LOCALIZAÇÃO DA URGEIRIÇA NO MAPA DE PORTUGAL E RESPECTIVA CARTA TOPOGRÁFICA DA ÁREA, COM A LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS DA MINA ASSINALADOS. COORDENADAS DA ÁREA EM ESTUDO SÃO 403052N 75326E (DATUM WGS84) (CARTA MILITAR DE PORTUGAL Nº200, 1992)	35
FIGURA 3.2 ESQUEMA SIMPLIFICADO DO ZONAMENTO DA OROGENIA VARÍSCA NA EUROPA E A SUA RELAÇÃO COM A OCORRÊNCIA DAS MINAS DE URÂNIO (ADAPTADO RIBEIRO ET AL., 1979; TARTÈSE ET AL., 2013)	36
FIGURA 3.3 ZONAMENTO DO MACIÇO IBÉRICO (ADAPTADO DE PÉREZ-ESTAÚN ET AL., 2004)	37
FIGURA 3.4 DISTRIBUIÇÃO DOS GRANITOIDES SIN-D3 E TARDI-PÓS-D3 NA ZONA CENTRO IBÉRICA E ÁREAS MINEIRAS DE U E W (ADAPTADO DE AZEVEDO ET AL., 2005)	37
FIGURA 3.5 MAPA GEOLÓGICO SIMPLIFICADO DA ANTIGA ÁREA MINEIRA DA URGEIRIÇA (ADAPTADO DE CARVALHO ET AL., 1962)	39
FIGURA 3.6 PERFIL LONGITUDINAL DA MINA DA URGEIRIÇA COM O PORMENOR ESTRUTURAL DAS FALHAS ASSINALADAS A VERDE (EXTRAÍDO DE PORTUGAL, 1971)	39
FIGURA 3.7 EVOLUÇÃO DE TEORES DO ENSAIO PILOTO DA LIXIVIAÇÃO IN-SITU (EXTRAÍDO DE PORTUGAL, 1971)	41
FIGURA 3.8 PERFIL LONGITUDINAL DO ESQUEMA DE LIXIVIAÇÃO IN-SITU NOS QUATRO PRIMEIROS PISOS DA MINA DA URGEIRIÇA (EXTRAÍDO DE PORTUGAL, 1971)	41
FIGURA 3.9 FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DO TRATAMENTO ACTIVO (ETAM) DA URGEIRIÇA (EXTRAÍDO DE EDM, 2011)	43
FIGURA 3.10 TRATAMENTO PILOTO DO SISTEMA PASSIVO DO POÇO 4 (PINTO ET AL., 2016)	43
FIGURA 4.1 FOTOS ILUSTRANDO O ASPECTO DA SALA DE DIGITALIZAÇÃO A) ANTES E B) DEPOIS DO TÉRMINO DO ESTÁGIO	45
FIGURA 4.2 CONSTRUÇÃO DA NOVA ETAM DA URGEIRIÇA. A) DESMATAMENTO DO TERRENO; B) ESCAVAÇÃO; C) COLOCAÇÃO DA LAJE; D) ESTADO ACTUAL EM JULHO DE 2016	46
FIGURA 4.3 FOTOS ILUSTRANDO A LIMPEZA DE LAMAS DAS BACIAS DE DECANTAÇÃO DA ETAM. A) SITUAÇÃO INICIAL; B) SITUAÇÃO EM JULHO DE 2016 COM A BOMBAGEM DE LAMAS A SER RETIRADA PARA LIMPEZA DA BACIA	47



FIGURA 4.4 FASES DE CONSTRUÇÃO DO SISTEMA PASSIVO 3 DA CUNHA BAIXA. A) SITUAÇÃO INICIAL; B) MODELAÇÃO DAS BACIAS NO TERRENO; C) COLOCAÇÃO DA TELA IMPERMEABILIZANTE; D) SITUAÇÃO FINAL COM A COLOCAÇÃO DAS ILHAS FLUTUANTES DE MACRÓFITAS E DAS CAIXAS DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	47
FIGURA 4.5 FOTOS ILUSTRANDO A CONSTRUÇÃO DO SISTEMA PASSIVO NO VALE DA ABRUTIGA: A) DESMATAMENTO; B) CONSTRUÇÃO DAS BACIAS; C) COLOCAÇÃO DA BRITA CALCÁRIA E APARAS DE MADEIRA; D) COLOCAÇÃO DO CARVÃO ACTIVADO E BARITE	48
FIGURA 4.6 DOSÍMETRO COLOCADO NA BARRAGEM VELHA NA ANTIGA ÁREA MINEIRA DA URGEIRÇA	49
FIGURA 4.7 EQUIPAMENTOS USADOS NA MONITORIZAÇÃO DE PARÂMETROS IN-SITU. A) SONDA PIEZOMÉTRICA; B) AMOSTRADOR DE ÁGUA DOS PIEZÓMETROS; C) SONDAS DE PH, CONDUTIVIDADE E EH.....	49
FIGURA 4.8 A) FILTRAGEM DE AMOSTRAS DE ÁGUA DO POÇO 4; B) AMOSTRAS DE ÁGUAS (FILTRADAS E NÃO FILTRADAS) DO P4	50
FIGURA 4.9 FOTOS DA ÁREA MINEIRA DA MATA DA RAINHA EVIDENCIANDO AS CONDIÇÕES ANTES (A) E (C) E DEPOIS DOS TRABALHOS DE SEGURANÇA (B) E (D)	50
FIGURA 4.10 CONSTRUÇÃO DO TPP4. EM PORMENOR OS PONTOS INICIAIS E O TANQUE A1, COM OS DOIS TUBOS DE CANALIZAÇÃO DA EXSURGÊNCIA (FONTE: EDM, 2016).....	51
FIGURA 4.11 LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM NO TP	52
FIGURA 4.12 VOLUMES DAS BACIAS E TANQUES DO TPP4	52
FIGURA 4.13 PLANTA DO TPP4	53
FIGURA 4.14 PERFIS DOS TRAJECTOS DO TPP4	54
FIGURA 6.1. DIAGRAMA DAS DIFERENTES FASES DE EVOLUÇÃO DO TPP4	59
FIGURA 6.2 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO PH EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	61
FIGURA 6.3 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO PH NO T1	61
FIGURA 6.4 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO PH NO T2	61
FIGURA 6.5 EVOLUÇÃO TEMPORAL DA CE EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	61
FIGURA 6.6 EVOLUÇÃO ESPACIAL DA CE NO T1.....	62
FIGURA 6.7 EVOLUÇÃO ESPACIAL DA CE NO T2.....	62
FIGURA 6.8 EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	62
FIGURA 6.9 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO QT E DO CAUDAL NOS DIAS DE AMOSTRAGEM	62
FIGURA 6.10 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO QM DO T.P.....	63
FIGURA 6.11 VARIAÇÃO DOS CAUDAIS DO TP E RAZÃO ENTRE O Q INTERMÉDIO E Q INICIAL	63
FIGURA 6.12 EVOLUÇÃO TEMPORAL DA PRECIPITAÇÃO MÉDIA MENSAL, DADOS DE PRECIPITAÇÃO DAS ESTAÇÕES DA EDM (PEDM) E CAUDAL MÉDIO (QM)	63
FIGURA 6.13 VARIAÇÃO DOS TR NO TP EM MARÇO E JULHO	64
FIGURA 6.14 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO Ca EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	64
FIGURA 6.15 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO Na EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	64
FIGURA 6.16 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO K EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	65
FIGURA 6.17 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO Fe EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	65
FIGURA 6.18 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO Mn EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	65
FIGURA 6.19 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO Ca NO T1	65
FIGURA 6.20 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO Ca NO T2	65
FIGURA 6.21 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO Na NO T1	66
FIGURA 6.22 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO Na NO T1	66
FIGURA 6.23 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO K NO T1	66
FIGURA 6.24 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO K NO T2	66
FIGURA 6.25 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO Fe NO T1	66
FIGURA 6.26 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO Fe NO T2	66
FIGURA 6.27 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO Mn NO T1.....	66
FIGURA 6.28 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO Mn NO T2.....	66
FIGURA 6.29 EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS HCO_3^- EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	67
FIGURA 6.30 EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS SO_4^{2-} EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	67
FIGURA 6.31 EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS Cl^- EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	67
FIGURA 6.32 EVOLUÇÃO ESPACIAL DOS HCO_3^- NO T1.....	68
FIGURA 6.33 EVOLUÇÃO ESPACIAL DOS HCO_3^- NO T2	68
FIGURA 6.34 EVOLUÇÃO ESPACIAL DOS SO_4^{2-} NO T2	68
FIGURA 6.35 EVOLUÇÃO ESPACIAL DOS SO_4^{2-} NO T1	68
FIGURA 6.36 EVOLUÇÃO ESPACIAL DOS Cl^- NO T1.....	68



FIGURA 6.37 EVOLUÇÃO ESPACIAL DOS Cl^- NO T2.....	68
FIGURA 6.38 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ^{226}Ra EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	69
FIGURA 6.39 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO ^{226}Ra NO T1	69
FIGURA 6.40 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO ^{226}Ra NO T2	69
FIGURA 6.41 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO U NO T1 EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	70
FIGURA 6.42 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO U NO TRAJECTO 2 EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	70
FIGURA 6.43 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO U NO TP EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	70
FIGURA 6.44 EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS MM RELATIVAS U NO TP EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	71
FIGURA 6.45 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO U NO T1	71
FIGURA 6.46 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO U NO T2	71
FIGURA 6.47 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ^{238}U EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	72
FIGURA 6.48 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO ^{234}U EM FUNÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	72
FIGURA 6.49 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO ^{238}U NO T1	72
FIGURA 6.50 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO ^{238}U NO T2	72
FIGURA 6.51 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO ^{248}U NO T2	72
FIGURA 6.52 EVOLUÇÃO ESPACIAL DO ^{248}U NO T1	72
FIGURA 6.53 EVOLUÇÃO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO NOS PONTOS DO T1 E T2	73
FIGURA 6.54 PERFIL 9 DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA NA ZONA DO TP, CORRESPONDENDO EM TRAÇOS GERAIS AO PERFIL D (80M – 160M)	74
FIGURA 6.55 LOCALIZAÇÃO DOS PERFIS DE RESISTIVIDADE ELÉCTRICA NA ZONA DO TPP4	74
FIGURA 6.56 PERFIS DE RESISTIVIDADE ELÉCTRICA NA ZONA DO TPP4	74
FIGURA 6.57 INTERPRETAÇÃO EM PROFUNDIDADE DO PERFIL 9 DO TPP4.....	74
FIGURA 6.58 ESTRATIGRAFIA BASEADA NOS TAROLOS DE SONDAGENS DOS PIEZÓMETROS PP4A E PP4B DO TPP4.....	75
FIGURA 6.59 INTERPRETAÇÃO EM PROFUNDIDADE DO PERFIL 9 DO TPP4 E DA SONDAGEM PP4A	75
FIGURA 6.60 PROECÇÃO DAS ÁGUAS DO TP NO DIAGRAMA DE PIPER.....	76
FIGURA 6.61 PROECÇÃO DAS ÁGUAS DO TP NO DIAGRAMA DE FICKLIN (OS VALORES DA CAMPANHA DO ESTÁGIO ASSINALADOS A VERMELHO)	76
FIGURA 6.62 CONCENTRAÇÃO DE U NO T1 USANDO DIFERENTES MÉTODOS	77
FIGURA 6.63 CONCENTRAÇÃO DE U NO T2 USANDO DIFERENTES MÉTODOS	77
FIGURA 6.64 CONCENTRAÇÕES DISSOLVIDAS DOS ELEMENTOS MAIORES NOS PONTOS MAIS RELEVANTES AMOSTRADOS. AC (ÁGUA DA CHUVA, P23 (POÇO DE IRRIGAÇÃO A NORTE DO TP) E SB (POÇO DE SANTA BÁRBARA)	78
FIGURA 6.65 CONCENTRAÇÕES DE Pb, As, Cr, Cu e Cd	78
FIGURA 6.66 CONCENTRAÇÕES DE Mn e Fe	78
FIGURA 6.67 DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE U EM TODOS OS PONTOS AMOSTRADOS	79
FIGURA 6.68 CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE U NO T1	80
FIGURA 6.69 CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE U NO T2	80
FIGURA 6.70 IS DE MINERAIS DE U	80
FIGURA 6.71 IS DE MINERAIS DE Fe e Mn.....	80
FIGURA 6.72 CONCENTRAÇÃO DE U NAS LAMAS E NAS ÁGUAS NO T1.....	81
FIGURA 6.73 CONCENTRAÇÃO DE U NAS LAMAS E NAS ÁGUAS NO T2.....	81
FIGURA 6.74 CONCENTRAÇÃO DE Al, Ca, Fe e Mn NAS LAMAS	82
FIGURA 6.75 CONCENTRAÇÃO DE Na, K, Mg e As NAS LAMAS	82
FIGURA 6.76 CONCENTRAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTOS TRAÇO ANALISADOS NAS LAMAS.....	82
FIGURA 6.77 DIFRATORAMA DA AMOSTRA LB3.1.....	83
FIGURA 6.78 DIFRATORAMA DA AMOSTRA LA1	83
FIGURA 6.79 DIFRATORAMA DA AMOSTRA LA3	83
FIGURA 6.80 DIFRATORAMA DA AMOSTRA LC4.....	83
FIGURA 6.81 CONCENTRAÇÃO DE U NAS PLANTAS DO TP	84
FIGURA 6.82 HISTÓRICO DE CONCENTRAÇÕES E U_{TOTAL} NOS PONTOS FINAIS	84
FIGURA 6.83 ELEMENTOS MAIORES NAS RAÍZES DA T.LATIFÓLIA	85
FIGURA 6.84 ELEMENTOS MAIORES NAS RAÍZES DA T.LATIFÓLIA	85
FIGURA 6.85 ELEMENTOS MENORES NAS RAÍZES DA T.LATIFÓLIA	85
FIGURA 6.86 ELEMENTOS MENORES NAS FOLHAS DA T.LATIFÓLIA.....	85
FIGURA 6.87 CONCENTRAÇÕES DE U NOS DIFERENTES SISTEMAS DO T1	86
FIGURA 6.88 CONCENTRAÇÕES DE U NOS DIFERENTES SISTEMAS DO T2	86



FIGURA 7.1 CONCENTRAÇÕES DE U NOS DIFERENTES SISTEMAS DO T2	89
FIGURA 7.2 DIFERENÇAS ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE U NOS DIFERENTES SISTEMAS DO T2	89
FIGURA 7.3 CONCENTRAÇÃO ²²⁶ Ra NAS BACIAS C5 E C6	90
FIGURA 7.4 CONCENTRAÇÕES DE U NAS BACIAS C5 E C6	90
FIGURA 7.5 RAZÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE U NAS BACIAS C5 E C6	90
FIGURA 7.6 CONCENTRAÇÕES ANUAIS DE U NOS DIFERENTES MEIOS DE DEPOSIÇÃO	92
FIGURA 7.7 EFICIÊNCIA DO TP (2014 A 2016).....	93
FIGURA 7.8 DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DE U EM FUNÇÃO DA T	94
FIGURA 7.9 DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DE U EM FUNÇÃO DO U	94
FIGURA 7.10 DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DE U EM FUNÇÃO DO PH.....	94
FIGURA 7.11 DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DE U EM FUNÇÃO DO EH.....	94
FIGURA 7.12 IS DE MINERAIS DE U EM FUNÇÃO DA T	95
FIGURA 7.13 IS DE MINERAIS DE U EM FUNÇÃO DO U	95
FIGURA 7.14 IS DE MINERAIS DE U EM FUNÇÃO DO PH	95
FIGURA 7.15 IS DE MINERAIS DE U EM FUNÇÃO DO EH.....	95
FIGURA 7.16 IS DE MINERAIS DE U EM FUNÇÃO DA T	95
FIGURA 7.17 IS DE MINERAIS DE U EM FUNÇÃO DO U	95
FIGURA 7.18 IS DE MINERAIS DE U EM FUNÇÃO DO PH	95
FIGURA 7.19 IS DE MINERAIS DE U EM FUNÇÃO DO EH.....	95
FIGURA 7.20 SEQUÊNCIA DE DIMENSIONAMENTO DE UM TP	97
FIGURA 8.1 ANÁLISE SWOT À DISSERTAÇÃO	104

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 MOBILIDADE RELATIVA DO U ⁺⁶ E U ⁺⁴ (ADAPTADO DE JOST ET AL., 2007)	8
TABELA 2.2 VALORES DOS PARÂMETROS QUÍMICOS (*) E PARÂMETROS INDICADORES PARA CONTROLO DA QUALIDADE DA ACH 10	
TABELA 2.3 CONTEÚDO MÉDIO DE U EM MINERAIS PRIMÁRIOS E ACESSÓRIOS (VALORES EM MG KG ⁻¹) (ADAPTADO DE RICH ET AL., 1977)	13
TABELA 2.4 CONTEÚDO MÉDIO DE U EM ROCHAS (MG KG ⁻¹) E ÁGUAS (MG L ⁻¹) DEPENDENDO DAS ROCHAS DE PERCOLAÇÃO (ADAPTADO DE RICH ET AL., 1977)	14
TABELA 2.5 PROPRIEDADES DOS ISÓTOPOS DE URÂNIO (ADAPTADO DE NEA OCDE, 2006)	14
TABELA 2.6 QUADRO RESUMO DOS MINERAIS MAIS COMUNS DE URÂNIO	17
TABELA 3.1 ZONAS E SUB-REGIÕES METALOGÉNICAS EM PORTUGAL (ADAPTADO DE THADEU, 1965)	38
TABELA 3.2 FASES DE TRATAMENTO AO MINÉRIO	40
TABELA 3.3 RESENHA HISTÓRICA DOS MOMENTOS MAIS IMPORTANTES DA MINA DA URGEIRÇA (ENU, 1984; PINTO, 2015) ..	42
TABELA 4.1 FASES DAS OBRAS DE REABILITAÇÃO AMBIENTAL ACOMPANHADAS	45
TABELA 5.1 MÉTODOS ANALÍTICOS DE ANÁLISE AOS PARÂMETROS (FONTE: EDM, 2016).....	57
TABELA 6.1 LISTAGEM DOS PARÂMETROS INCLUÍDOS NO PLANO DE AMOSTRAGEM ACTUAL DO TPP4	59
TABELA 6.2 COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO MAIS SIGNIFICATIVOS PARA UM NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 95%.....	73
TABELA 6.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR EM MO NAS LAMAS	82

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1 LISTAGEM DAS ÁREAS MINEIRAS	113
ANEXO 2 REGISTO DA EVOLUÇÃO DO TRABALHO DE DIGITALIZAÇÃO DO ARQUIVO.	114
ANEXO 3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO UNIVARIADO AOS ELEMENTOS	116
ANEXO 4 HISTOGRAMAS DOS ELEMENTOS	117
ANEXO 5 TABELAS DE CORRELAÇÃO DOS ELEMENTOS.....	119
ANEXO 6 TABELAS DE CÁLCULO DOS FACTOR DE CONCENTRAÇÃO.....	120
ANEXO 7 EXEMPLO DE UM RELATÓRIO MENSAL	121
ANEXO 8 ARTIGO CIENTÍFICO PUBLICADO NA CONFERÊNCIA INTERNACIONAL IMWA	124



Lista de Acrónimos, abreviaturas e siglas

HCO₃⁻	Bicarbonatos	CPR	Companhia Portuguesa de Radium
Cl⁻	Cloretos	JEN	Junta energia nuclear
NO₃⁻	Nitratos	ENU	Empresa nacional Urânio
SO₄²⁻	Sulfatos	EDM	Empresa de desenvolvimento mineiro
Na	Sódio	TA	Tratamento Activo
K	Potássio	TP	Tratamento Passivo
Ca	Cálcio	P4	Poço 4 da mina da Urgeiriça
Mg	Magnésio	AIEA	Agência Internacional Energia Atómica
Fe	Ferro	EURATOM	Agência Europeia de Energia Atómica
Mn	Manganês	DE	Directiva Europeia
U	Urânio	DL	Decreto-lei
Th	Tório	P	Portaria
Pb	Chumbo	PRB	Barreira reactiva permeável
As	Arsénio	PEAD	Polietileno
Al	Alumínio	EPA	Agência de ambiente americana
Be	Berílio	OTQ	Oficina de tratamento químico
V	Vanádio	Bq	Beqcerel
Cr	Crómio	T1	Trajecto 1
Co	Cobalto	T2	Trajecto 2
Ni	Níquel	Pi	Pontos iniciais (A1, A2 e A3)
Cu	Cobre	Pm	Pontos intermédios (B1, B2, B3.1, B3.2 e B3CA)
Zn	Zinco	Pf	Pontos finais (C4, C5 e C6)
Se	Selénio	SB	Poço de Santa Bárbara da Urgeiriça
Ag	Prata	P23	Poço de irrigação
Cd	Cádmio	AC	Água da chuva
Sb	Estrôncio	ACH	Águas de consumo humano
Ba	Bário	TR	Tempo de retenção
Ti	Titânio	SWOT	Quadro forças – fraquezas - oportunidades e ameaças
Mo	Molibdénio	IPMA	Instituto Português da Atmosfera e do Mar
P	Fósforo	FC	Factor de concentração
B	Boro	FBC	Factor de bioconcentração
Au	Ouro	TRA	Tecnologias e reabilitação ambiental
Ra	Rádio	MRS	Modelo de reabilitação sustentável
W	Volfrâmio	UA	Universidade de Aveiro





1 Introdução

1.1 Natureza e âmbito da dissertação

O presente trabalho é elaborado no âmbito do estágio curricular de final do curso de **Mestrado em Engenharia Geológica – Ramo Estudos Geoambientais** da Universidade de Aveiro. O Estágio decorreu de 4 de Janeiro 2016 a 1 de Julho de 2016, num total de 32 semanas em tempo total. O estágio decorreu na empresa EDM-Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA, nos seus escritórios na Mina da Urgeiriça no concelho de Nelas, pertencente ao distrito de Viseu. A missão da EDM é a caracterização das áreas mineiras degradadas, efectuar obras de reabilitação e monitorização ambiental com vista à sua reabilitação ambiental, enquadrada pelo regime jurídico de concessão estabelecido pelo Decreto-Lei 198-A/2001 de 6 de Julho.

Os trabalhos desenvolvidos na empresa tiveram a tutoria e supervisão directa do Engenheiro Rui Pinto (EDM) e a orientação científica do Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva e do Doutor Nuno Durães (Universidade de Aveiro).

1.2 Caracterização da Empresa



Figura 1.1 Logótipo da EDM, S.A.

A **EDM** - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. (Figura 1.1) é uma empresa do sector empresarial do estado, de capitais públicos, com sede em Lisboa. Dada a abrangência e dispersão dos locais sob sua alçada tem ainda um escritório na antiga área mineira da Urgeiriça.

A empresa assumiu um papel estruturante no sector mineiro português, originário em 1966 aquando da descoberta do jazigo de Gavião pela então Sociedade Mineira de Santiago (Grupo CUF), mais tarde (1977) responsável pela descoberta do jazigo de Neves Corvo. As décadas de 70 e 80 foram marcadas pela descoberta e participação maioritária na **Somincor – Sociedade Mineira de Neves-Corvo, SA**. Na década de 90 foram integradas na EDM várias sociedades mineiras como a **ENU – Empresa Nacional de Urânio, SA**, a **Empresa Carbonífera do Douro, SA** e a **Pirites Alentejanas, SA**. Em 2000 foi criada a **EXMIN – Companhia Indústria e Serviços, SA** com o objectivo de desenvolver a actividade operacional da EDM e, esta última, com a gestão de participações sociais, começando com uma política de venda/liquidação de património e de sociedades participativas não produtivas.

Em 2001, à EXMIN foi alocada a responsabilidade da reabilitação ambiental de antigas áreas mineiras do país e, para tal, elaborou, em 2003, um estudo de inventariação das minas abandonadas em Portugal, levando à identificação de 175 áreas mineiras, 61 das quais minas de Urânio. Posteriormente, com a alienação da participação na SOMINCOR e a fusão da EXMIN foi criada a “Nova EDM”, que herdou da antiga EXMIN a responsabilidade do desenvolvimento de soluções de reabilitação ambiental de antigas áreas mineira degradadas, assim como da sua monitorização e manutenção (Fonte: EDM, 2016).



1.3 Objectivos na Empresa

Os principais objectivos do estágio foram delineados pela empresa EDM na fase prévia ao início do estágio de acordo com os critérios fundamentais da área e ciclo de formação do estagiário. Estes objectivos estavam relacionados com quatro áreas essenciais da responsabilidade da EDM, designadamente:

Arquivo Cartográfico: organização, digitalização e catalogação do elevado espólio armazenado nos antigos escritórios das minas da Urgeiriça para posterior arquivo e consulta. O legado conta com cerca de 24000 cartas, composto não só da cartografia das minas da Urgeiriça, mas de toda a região uranífera portuguesa. Deste espólio constam cartas topográficas e geológicas datadas desde o início do século XX, com interesse museológico das sucessivas empresas nacionais e internacionais que detiveram a concessão da área mineira;

Acompanhamento de Obras: acompanhamento de obras de remediação, integrando a equipa envolvida responsável nas visitas, vistorias e reuniões de obra. Participação do estagiário em obras em diferentes estádios de execução, desde a fase de planeamento da solução a implementar até às fases de entrega da obra e posteriores planos de monitorização;

Campanhas de Monitorização: Apoio logístico e técnico do estagiário à equipa da Urgeiriça nos planos de monitorização das minas de radioactivos no controlo de parâmetros químicos e físico-químicos das águas, qualidade do ar (Radão), segurança e condições de obra;

Análise do Tratamento Passivo do Poço 4: realização da análise estatística e da qualidade relativa dos dados históricos de análises químicas de águas ao longo dos últimos quatro anos do Sistema Passivo do Poço 4 da Urgeiriça. Avaliação da evolução espacial e temporal do tratamento e obtenção de informação relativa às reacções químicas que ocorrem no **Tratamento Passivo (TP)**.

Aquando do desenvolvimento do trabalho, e tendo em conta a qualidade da informação obtida, definiu-se um novo objectivo:

Desenvolvimento de um esquema de dimensionamento: apresentação pelo estagiário, com base na informação obtida da análise dos dados do tratamento do Poço 4, de uma sistematização dos procedimentos base, com vista ao dimensionamento de novos TP a serem implementadas em outras áreas mineiras uraníferas similares.



1.4 Objectivos gerais da dissertação

A organização da dissertação foi delineada pelo estagiário tendo em consideração os objectivos propostos pela empresa (ponto 1.3).

Na descrição detalhada que seguidamente se apresenta evidenciam-se os diferentes pontos a abordar, com a respectiva contextualização teórica de cada um dos itens, a informação relativa aos trabalhos decorridos, assim como o estabelecimento da ligação dos conhecimentos académicos (vertente mais teórica) com o ambiente empresarial (vertente mais prática).

Componente teórica relativa ao elemento urânio: neste item apresenta-se uma descrição do elemento urânio, abordando as características físicas, químicas, mineralógicas e geoquímicas deste elemento.

Histórico da área mineira da Urgeiriça: estudo da evolução geral da área mineira para sua caracterização, desde as hipóteses de formação da jazida da Urgeiriça, as diferentes fases de exploração e tratamentos do minério, e as fases de reabilitação e monitorização

Levantamento das tecnologias de reabilitação: existindo um número apreciável de diferentes tecnologias de reabilitação ambientais disponíveis no mundo, ligar este conhecimento com a situação portuguesa foi um objectivo bastante presente. Este aspecto focou-se mais nas tecnologias usadas em áreas uraníferas e nas soluções empregues no campo, assim como na eficiência das diferentes tecnologias.

Avaliação das etapas e procedimentos em obras de reabilitação mineira: comparar as diferentes fases e procedimentos das obras de reabilitação usadas pela EDM face aos critérios europeus, identificando diferenças e modos de operação entre os modelos teóricos e as soluções implementadas.

Tratamento Passivo do Poço 4: caracterização do local envolvente com a recolha de amostras de águas, sedimentos e plantas das bacias e tanques do tratamento passivo. Definir um modelo conceptual subterrâneo, usando dados de geofísica disponíveis, estratigrafia de piezómetros locais e o histórico da cartografia mineira da área.

Dimensionamento de um Tratamento Passivo: este item surgiu como desafio lançado pela empresa, ou seja, identificar melhorias de *design* e critérios de dimensionamento de Tratamentos Passivos, após a análise dos dados disponíveis.

Ferramenta expedita: conjugando toda a informação e dados obtidos no estágio, elaborar uma ferramenta simplificada em Excel que permita a análise, comparação e avaliação de diferentes soluções técnicas. Pretende-se ainda a avaliação da eficiência das tecnologias, identificando possíveis melhorias de *design*.

Em suma, os objectivos do estagiário estavam intimamente relacionados com a conciliação do conhecimento e dados existentes ao nível da empresa, com o conhecimento técnico académico, no sentido de apresentar à empresa propostas de soluções práticas, adaptadas ao contexto real e com um aumento da eficiência relativamente às soluções existentes e usadas, com base no estudo realizado.



Organização e Calendarização

Tendo em conta o limite temporal do estágio, o estagiário organizou o trabalho de modo a conseguir maximizar os outputs a retirar da experiência nos escritórios da EDM na Urgeiriça e de modo a cumprir com os objectivos delineados. O período foi dividido em cinco etapas essenciais (Figura 1.2), as três primeiras abrangendo o período de estágio ativo na empresa e as últimas duas fases ligadas à finalização do relatório e a sua posterior revisão e defesa perante o júri da especialidade.



Figura 1.2 Diagrama temporal relativo à organização do trabalho de estágio curricular

Para cada etapa foram definidas *deadlines* e *milestones*, com o objectivo de simplificar o processo de evolução do trabalho desenvolvido e dos objectivos definidos.

Milestones:

- 31 Janeiro – Pesquisa e consulta da bibliografia essencial sobre a área mineira;
- 31 Fevereiro – Aprendizagem de procedimentos de obra, monitorização e equipamentos usados;
- 30 Março – Estrutura provisória do trabalho;
- 30 Julho – Finalização da escrita da primeira parte da dissertação (capítulos teóricos);
- 30 Julho – Finalização da análise dos dados;
- 31 Agosto – Finalização da escrita da segunda parte da dissertação (capítulos de análise e discussão dos resultados e conclusões)

Deadlines:

- 31 Maio – Estruturação provisória da dissertação;
- 31 Maio – Entrega do artigo científico;
- 1 Julho – Finalização do estágio na empresa;
- 31 Julho – Estruturação final do estágio;
- 31 Agosto – Finalização da escrita da dissertação;
- 31 Setembro – Revisão da dissertação;
- 15 Outubro – Entrega da dissertação;
- Final de Novembro – Defesa da dissertação.

Também no decorrer do estágio foram elaborados relatórios de modo a auxiliar e/ou avaliar a execução do estágio de acordo com os períodos previamente definidos (Anexo 7):

- Semanal – Relatório semanal com descrição dos objectivos cumpridos e definição dos objectivos para a semana seguinte;
- Mensal – Sumário das atividades desenvolvidas;
- Final do estágio – Relatório com as atividades desenvolvidas e documentos produzidos.



1.5 Estrutura da Tese

1. **Introdução:** neste capítulo é apresentada uma breve descrição das actividades inerentes ao estágio. São ainda expostos os objectivos gerais definidos, assim como a estrutura e organização da presente dissertação.
2. **Estado da arte:** neste capítulo são apresentados os conceitos de base necessários para a melhor compreensão das análises e actividades efectuadas durante o estágio. Inicia-se essa apresentação com os conceitos teóricos de geoquímica e a caracterização do elemento U. É feito um levantamento dos documentos legislativos em vigor, pertinentes neste âmbito. Finaliza-se com a apresentação e discussão das tecnologias de remediação ambiental disponíveis e as soluções de reabilitação ambiental utilizadas pela EDM.
3. **Enquadramento da área de estudo:** neste capítulo é efectuado o enquadramento geográfico, geomorfológico, geológico e histórico tanto da área mineira da Urgeirica como da região uranífera portuguesa.
4. **Ações desenvolvidas no âmbito do estágio:** neste capítulo são apresentados os encargos e acções desenvolvidas em cada uma das responsabilidades atribuídas pela empresa ao estagiário, nomeadamente: arquivo cartográfico, monitorização, acompanhamento de obras a decorrerem e o estudo geoquímico do tratamento passivo do Poço 4 da mina da Urgeirica.
5. **Materiais e Métodos:** neste capítulo são apresentados os vários métodos utilizados durante as acções desenvolvidas no estágio e no tratamento e análise de dados.
6. **Resultados e discussão:** este capítulo é dedicado à apresentação e análise dos resultados sobre a evolução espacial e temporal da qualidade da água e dos sedimentos do Tratamento Passivo, recorrendo à análise estatística dos dados, e à especiação e modelação hidrogeoquímicas dos dados químicos e físico-químicos.
7. **Aplicações:** Neste capítulo é apresentada a análise sucinta comparativa de tecnologias de remediação ambiental assim como a apresentação do estudo de dimensionamento de um TP e a sua possível implementação no local em estudo.
8. **Considerações finais:** neste capítulo, são apresentadas as conclusões mais relevantes do estágio relativamente às responsabilidades incumbidas pela empresa ao estagiário. Constando as conclusões científicas gerais, as aplicações de âmbito empresarial, assim como é apresentada a avaliação pessoal do cumprimento dos objectivos que o estagiário delineou.
9. **Referências Bibliográficas:** neste capítulo apresenta-se a listagem das referências bibliográficas dos documentos científicos usados na elaboração do presente documento.
10. **Anexos:** nesta secção constam os dados e documentos auxiliares elaborados no decorrer do estágio, assim como o artigo científico redigido e publicado durante o período de estágio.



2 Estado da arte

2.1 Conceitos Geoquímicos

Os contaminantes são definidos normalmente como elementos presentes num ambiente que excedem significativamente o valor proposto para o fundo geoquímico local ou regional, passíveis ou não de causarem danos ambientais ou efeitos adversos na saúde de animais e pessoas (Adriano, 2001). Contudo, se estes se encontrarem em fases disponíveis, podem constituir um perigo imediato para o ambiente ou para a saúde pública. Assim sendo, um poluente deve ser visto, em sentido lato, como um elemento ou composto que pela sua concentração e/ou forma de ocorrência causa toxicidade para os ecossistemas (Adriano, 2001).

Portanto, é necessário ter em conta a fonte do elemento, o tipo e forma de transporte, o estado de valência e as espécies formadas, que determinam fortemente a sua (bio)disponibilidade e o(s) receptor(es) para se avaliar a perigosidade de determinado elemento e classificá-lo como contaminante (Figura 2.1) (Ferguson et al., 1999).

Os elementos podem ser sujeitos a diferentes condições que levam a transformações físicas, químicas ou biológicas distintas, dentro das quais as mais relevantes são as reacções de hidrólise, hidratação/desidratação, dissolução/precipitação, oxidação/redução, biodegradação e fitoadsorção (Jost et al., 2007; Mattoso et al., 2007).

2.1.1 Conceito de Mobilidade

A mobilidade é a capacidade de um elemento passar de uma fase imóvel a uma fase móvel num determinado ambiente e ser, posteriormente, disperso por via química ou mecânica (Figura 2.2). A dispersão química ocorre essencialmente em solução, enquanto a dispersão mecânica pode ocorrer por gravidade ou pela acção do vento. A mobilidade de um determinado elemento e o seu tipo de transporte depende essencialmente de dois factores essenciais: o seu potencial iónico e as características do meio (Jost et al., 2007; Mattoso et al., 2007).

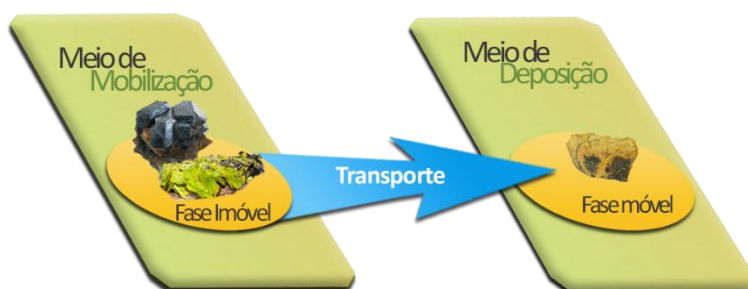


Figura 2.2 Diagrama que ilustra os conceitos de mobilidade e dispersão

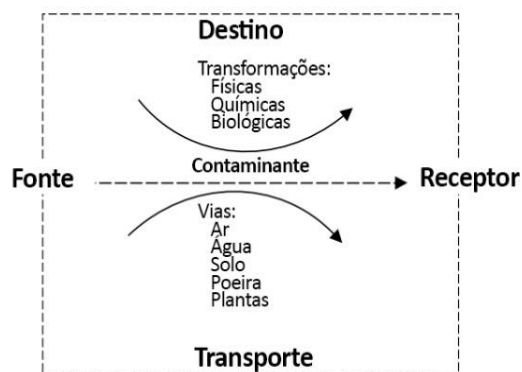


Figura 2.1 Diagrama ilustrando a fonte e de destino e vias de exposição dos contaminantes e a sua interligação com os diferentes receptores (adaptado de Ferguson et al, 1999)

Potencial Iónico

O potencial iónico representa a razão entre o raio iónico e a carga do elemento. Os valores do potencial iónico condicionam a mobilidade e permitem classificar os elementos em catiões móveis, iões imóveis e oxianióes móveis (Figura 2.3). Elementos móveis têm o seu transporte como essencialmente químico, enquanto elementos de reduzida mobilidade têm a sua dispersão essencialmente mecânica (Bittencourt et al., 2007; Smith, 2007).

Pode-se verificar na Figura 2.3 que o U é apresentado em dois campos distintos, resultante do facto deste elemento possuir dois estados de valência em meio aquoso U^{6+} e U^{4+} . Este aspecto confere a este elemento comportamentos distintos, sendo U^{6+} a espécie mais móvel e U^{4+} a espécie mais imóvel.

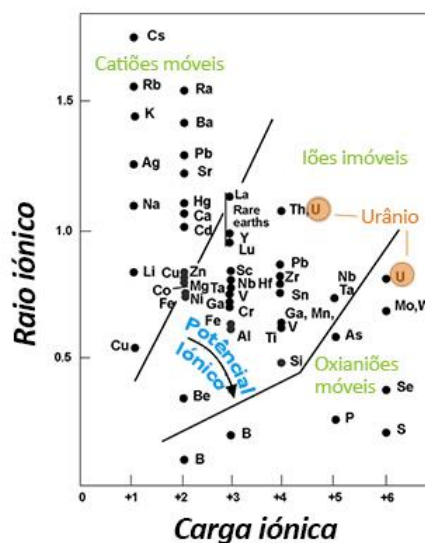


Figura 2.3 Mobilidade dos elementos definida em função do raio e carga iónicas (Extraído de Smith, 2007)

Características do Meio

Um outro factor que influencia a mobilidade dos elementos são as características do meio onde o elemento está presente, sendo as mais importantes (Bittencourt et al., 2007; Smith, 2007):

pH – é um forte condicionador da mobilidade dos elementos, especialmente dos metais. De modo geral, pode-se considerar que meios ácidos aumentam a mobilidade, enquanto os meios básicos reduzem a mobilidade;

Eh – esta característica é também uma das condicionantes da mobilidade. Geralmente, meios oxidantes aumentam a mobilidade e meios redutores reduzem a mobilidade;

Clima – influencia alguns processos geológicos, como por exemplo a alteração de minerais. Para áreas com características geológicas similares, mas com climas distintos, podemos ter processos de alteração diferenciados, cujos produtos de alteração podem também ser distintos;

Topografia – o relevo do terreno pode influenciar no transporte de elementos, podendo, por exemplo, em áreas com relevos acentuados, facilitar o escoamento, que favorece o transporte mecânico, ou, por outro lado, relevos moderados podem aumentar o grau de alteração de um determinado protólito.

Diferentes condições ambientais influenciam a mobilidade do U (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 Mobilidade relativa do U^{+6} e U^{+4} (adaptado de Jost et al., 2007)

Mobilidade relativa	Condições ambientais		
	Oxidante (pH<4)	Oxidante (pH 5-8)	Redutor
Moderadamente Alta	U^{+6}	U^{+6}	
Imóvel			U^{+4}



2.1.2 Valores de referência e de fundo geoquímico

Para se classificar um determinado contaminante como poluente é necessário definir valores de referência, a partir dos quais se considera que determinada concentração é nociva para os ecossistemas e/ou para a saúde humana. Outro aspecto a ter em consideração é a dose, ou seja, a concentração por unidade de tempo de contacto com esse contaminante. Quanto maior a dose, maiores serão os riscos para a saúde provocados por determinado contaminante (Ferguson et al., 1999).

Um factor adicional é o valor do fundo geoquímico local ou regional. Diferentes litologias apresentam valores distintos dos elementos na sua composição global. Um valor de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de U nas águas da Urgeiriça (mina de urânio) e em Aveiro (sem historial de concentrações de U) tem significados muito distintos. Embora seja regra geral haver um valor, por defeito, com vista à segurança da saúde humana, muitas vezes esse valor é um valor indicativo que não dá resposta às diferentes condições ambientais, sendo necessário ter em conta os valores de fundo geoquímico., principalmente os valores locais.

Valores de intervenção, monitorização ou remediação

Estes valores relativos servem para alertar, ou para dar uma resposta a uma contaminação de um determinado local, sendo que diferentes países abordam a necessidade de reabilitação de diferentes maneiras. Existem três correntes na União Europeia, definidas por Ferguson et al. (1999), como valores do Tipo A, B e C, onde:

Tipo A – Valores guia: estabelecem limites, a partir dos quais a intervenção é requerida. Esta abordagem é usada, por exemplo, pela Dinamarca, Holanda e a Itália.

Tipo B – Valores de referência: valores que estabelecem limites a partir dos quais é necessária uma investigação para identificar a fonte e possíveis riscos associados, funcionando como um sistema de alarme. Esta abordagem é usada pela Áustria, França, Alemanha.

Tipo C – abordagem onde os valores guia são propostos, mas não são obrigatórios. Dependendo do local os investigadores deverão determinar os valores mais adequados para a reabilitação. Abordagem usada em Portugal, Reino Unido e Grécia.

No entanto, como cada contaminante tem características e estruturas químicas diferentes, a necessidade de remediação ou o método usado vai depender de vários factores, tais como:

- Tipo de contaminante presente;
- Concentração desse contaminante;
- Fase em que a substância está (líquida, gasosa ou sólida);
- Origem do contaminante;
- Meio de dispersão preferencial;
- Meios de depósitos;
- Local a ser remediado (zona urbana ou uma zona isolada).



Valores de referência no trabalho

Os valores de referência neste trabalho foram os valores paramétricos para águas destinadas ao consumo humano (ACH), por serem mais exigentes, para além de serem analisadas no trabalho águas superficiais, subterrâneas e água da chuva. Estes valores são estabelecidos pelo Decreto-Lei 306/2007, que estabelece os parâmetros químicos e as respectivas concentrações máximas que poderão estar presentes nas águas (assinalados com * na Tabela 2.2). Os restantes parâmetros que constam na Tabela 2.2 são indicadores da qualidade da água. Para além deste, existe um outro DL relevante para o caso em estudo, que define os valores máximos legais de radionuclídeos nas ACH, o **Decreto-Lei 23/2016**. Ainda são listados os valores de referência para sedimentos/solos pela norma de Ontário, recomendados pela APA como os valores de referência a adoptar caso não existam valores regionais de referência.

Tabela 2.2 Valores dos parâmetros químicos (*) e parâmetros indicadores para controlo da qualidade da ACH

	Unidade			Águas consumo humano		Sedimentos	
				Valores	Referência	Valores	Referência
Parâmetros Físicos	pH			6.5-9.0	Decreto-Lei 306/2007 de 27 Agosto		
	Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$		2500			
Aniões	Cl	mg L^{-1}		250			
	SO_4	mg L^{-1}		250			
	NO_3	mg L^{-1}	*	50			
	HCO_3	mg L^{-1}		-			
Catiões comuns	Ca	mg L^{-1}		-			
	Mg	mg L^{-1}		-			
	K	mg L^{-1}		-			
	Na	mg L^{-1}		200			
	Al	$\mu\text{g L}^{-1}$		200			
	Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$		200			
Metais	Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$		50	Decreto-Lei 306/2007 de 27 Agosto		Norma de Ontário (2011) (Soil Ground Water and Sediments Standards for use under part XV.1 of the Environmental Protection Act)
	As*	$\mu\text{g L}^{-1}$	*	10		18	
	B	$\mu\text{g L}^{-1}$	*	1		120	
	Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$	*	5		1,9	
	Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	*	50		160	
	Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	*	2		230	
	Hg	$\mu\text{g L}^{-1}$	*	1		3,9	
	Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	*	10		120	
Elementos Radioactivos	Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	*	20	Decreto-Lei 23/2016 de 3 junho	270	
	Rn	Bq/l		500		-	
	U234	Bq L^{-1}		2,8		-	
	U238	Bq L^{-1}		3		-	
	Utotal	$\mu\text{g L}^{-1}$		-		33	
	Ra226	Bq L^{-1}		0,5		-	
	Dose	mSv/ano		0,1		-	

Ainda é prática comum a apresentação de valores de acordo com o antigo **Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto**, usando as designações: **VMA – valores máximos admissíveis** e **VMR – valores máximos recomendados**, embora estas designações tenham sido revogadas pelo Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto e substituídas por VP – Valores paramétricos.



2.2 O elemento Urânio

2.2.1 Usos e mercado

Foi no século XVIII que a aplicação industrial do U começou, nomeadamente na coloração de vidro e porcelana. As fábricas francesas detinham o monopólio desta técnica. O minério era exportado da mina de Joachimsthal, na Bohemia, parte do império Austro-Húngaro, hoje em dia parte da República Checa. No início do século XX, estes produtos eram considerados bastante valiosos. Em determinado momento, a Áustria-Hungria embarga as exportações do minério para fora do seu território, levando as fábricas em França a procurar outros mercados, importando, de entre outros países, designadamente de Portugal (Goldschmidt, 1989; Misra, 1999).

Após a descoberta das propriedades radioactivas do U, Marie e Pierre Curie investigaram o minério, descobrindo um elemento mais radioactivo que o U, designando-o de Rádio (Ra). Ao longo de 2 anos, separaram cerca de 0,10 g de Ra de uma tonelada de minério. O seu foco de investigação estava relacionado com as aplicações das propriedades radioactivas em tratamentos médicos. Das suas pesquisas deduziram que as suas propriedades poderiam ajudar a diminuir tumores, sendo uma das poucas curas para o cancro, “Curie cure” como era designado o tratamento de agulhas de U. Pensava-se então que a exposição a pequenas doses de radiação seria benéfica para a saúde, surgindo termas e produtos com Ra ou elementos radioactivos como curas milagrosas. O preço do Ra atinge em 1906 o equivalente a 10 milhões de euros por grama a preços actuais (Goldschmidt, 1989).

É durante a II Guerra Mundial que a aplicação mais conhecida do U é descoberta pela primeira vez, a bomba atómica. Tirando partido das características de um dos seus isótopos, o ^{235}U , foi possível identificar o mecanismo para criar uma reacção em cadeia despoletando uma libertação exponencial de energia. O mesmo mecanismo é usado nas centrais nucleares na produção de energia, via aquecimento de água com vista a gerar, vapor de água para accionar o movimento circular das turbinas.

O isótopo Tecnécio-99m (Tc), resultante da fissão espontânea do ^{235}U , onde 1g de ^{235}U gera 27mg de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, e com um tempo de meia-vida de 6 horas, é usado no tratamento de cancro, permitindo a identificação de tumores no corpo humano.

Mercado do Urânio

A cotação do U não possui um comportamento semelhante ao de outros produtos, já que não obedece muitas vezes às leis da oferta e da procura do mercado, estando muito ligada aos factores psicológicos. Na década de 70, após a crise do petróleo, a energia atómica era vista como uma alternativa cada vez mais viável ao petróleo e o seu preço subiu consideravelmente. Após o desastre de Chernobyl, em 1986, na então União Soviética, o seu preço baixou e expôs à sociedade os perigos inerentes desta tecnologia. Após esse incidente, os preços mantiveram-se relativamente baixos, como se pode verificar na Figura 2.4. Em 2008, após notícias de uma das maiores minas produtora mundiais, em Saskatchewan, no Canadá, ter sido inundada, aconteceu um *boom* especulativo do preço do U, seguido de um *crash*.

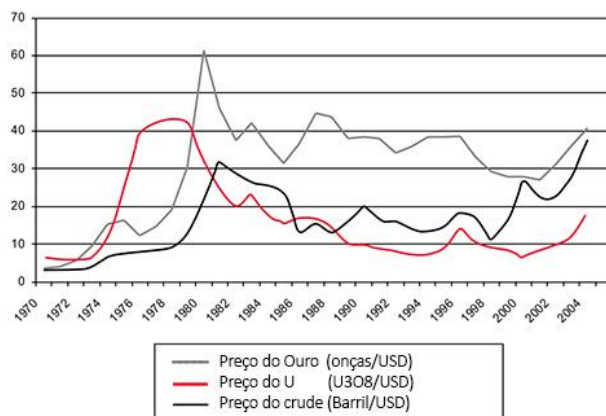


Figura 2.4 Preços históricos do U em comparação com o Au e o petróleo (Extraído de NEA OCDE, 2006)

Quando o preço começava a recuperar, dá-se o terramoto e subsequente *tsunami* em Fukushima, levando o reactor da central nuclear a ser inundado e a área a ser evacuada. Este acontecimento, trouxe novamente à ribalta, diante da opinião pública, os perigos inerentes ao uso da energia nuclear, levando vários países a descontinuarem as suas centrais nucleares, entre os quais a Alemanha.

Actualmente, os maiores produtores de U são a Austrália, o Canadá e o Cazaquistão, sendo os maiores importadores os EUA, a França, China e a Rússia, (NEA OCDE, 2014).

Resenha Histórica

A seguinte resenha história faz um sumário das datas mais relevantes relacionadas com as descobertas e usos do U (Goldschmidt, 1989; NEA OCDE, 2014).

- 1789 – **Klaphrot**: descobre um óxido de urânio, designando-o em honra ao novo planeta o planeta Urano;
- 1842 – **Peligo**: isola o elemento urânio do óxido;
- 1896 – **Becquerel**: descobre as propriedades radioactivas no urânio;
- 1898 – **Marie e Pierre Curie**: descobrem o rádio no minério de urânio;
- 1900 – Os Curies desenvolvem a “Curie Cure” como terapia para cancro;
- 1901 – **Rutherford e Soddy**: descobrem o processo de decaimento radioactivo;
- 1904 – Mina de Joachimsthal começa a produção de rádio a um preço 10M de dólares/g;
- 1907 – A Áustria-Hungria embarga as exportações de U; França inicia a importação de U de Cornwall e Portugal;
- 1ª Grande Guerra Mundial – Produção para o decurso deste período de guerra;
- 1935 – Descoberta do ^{235}U por **Arthur Dempster**;
- 2ª Grande Guerra Mundial – Desenvolvimento da bomba atómica;
- 1944 – Urgeirica começa a explorar Urânio em detrimento do Rádio;
- 1971 – Crise do petróleo e consequente expansão de energia nuclear;
- 1986 – Desastre de Chernobyl; alerta da sociedade para os perigos da energia nuclear;
- 1990 – Década de retracção do investimento em energia nuclear;
- 2008 – *Boom* especulativo de preços do urânio;
- 2011 – Acidente em Fukushima;
- 2012 – Anúncios de vários países de descontinuação dos programas de produção de energia nuclear.



2.2.2 Propriedades do Urânio

- Número atômico: **91**
- Massa atômica: **238**
- Ponto de fusão: **1135°C**
- Densidade: **19,1**
- Abundância: **1,3 mg kg⁻¹**
- Categoria: **Actinídeos**
- Estados de oxidação: **3⁺, 4⁺, 5⁺, 6⁺**
- Em soluções aquosas: **4⁺, 6⁺**
- Eletronegatividade: **1,38** (Covalente Polar)
- Resistividade elétrica (0°C): **0,280 μΩ**
- Classe magnética: **Paramagnético**
- Classificação de Goldschmidt: **Litófilo**
- Coeficiente de Partilha **KD < 1** Incompatível
- **HFS**: Grande força campo, raio iônico pequeno e valência alta

Urânio
92
U
238
6⁺
5⁺
4⁺
3⁺

Figura 2.5 Posicionamento do elemento Urânio na tabela periódica

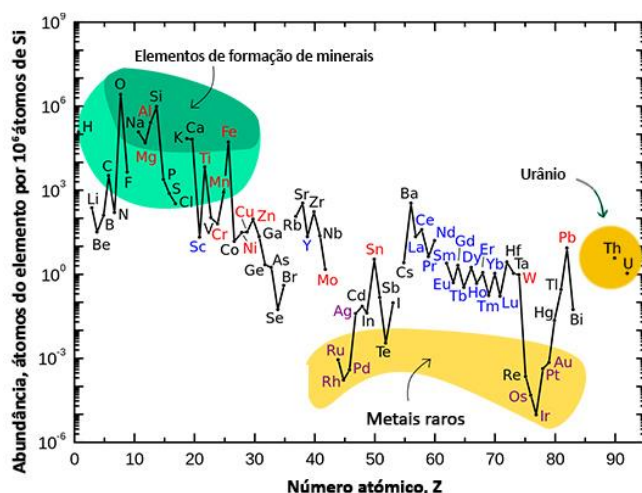


Figura 2.6 Distribuição da concentração dos elementos em relação ao número atômico e na constituição dos minerais primários (Fonte USGS, 2016)

O U é um elemento bastante denso, sendo um elemento litófilo (Figura 2.5). Este elemento ocorre na crosta terrestre com uma concentração média de 2 mg kg⁻¹. Possui quatro estados de valência essenciais, destes apenas o 4⁺ e 6⁺ são estáveis em meio aquoso, sendo que o 6⁺ é relativamente mais móvel do que o 4⁺. A sua elevada carga e raio iônico impedem o U de entrar na constituição dos minerais de formação de rochas em concentrações mais elevadas do que níveis traço (Figura 2.6). Este elemento ocorre normalmente em

minerais acessórios, como o zircão, fluorite ou apatite (Tabela 2.3) (Rich et al., 1977).

Tabela 2.3 Concentração média de U em minerais primários e acessórios (valores em mg kg⁻¹) (adaptado de Rich et al., 1977)

Minerais Principais		Minerais Acessórios	
Quartzo	0,1-10	Apatite	5-150
Feldspato	0,1-10	Epidoto	20-200
Moscovite	2-8	Granada	6-30
Biotite	1-60	Esfena	10-700
Hornblenda	0,2-60	Xenotimo	300-3500
Piroxena	0,01-50	Zircão	100-6000
Olivina	0-0,05	Magnetite	1-30



Na Tabela 2.4 podemos constatar que o U é mais comum em rochas granitóides ou em rochas fosfatadas como os fosforitos. A concentração de U nas águas depende sempre das características das formações geológicas onde percolam. Um aspecto relevante é o facto de o teor médio de U nas águas do mar ser de 3 mg L⁻¹, o que levou vários cientistas a colocarem a hipótese da extracção de U dos oceanos.

Tabela 2.4 Concentração média de U em rochas (mg kg⁻¹) e águas (mg L⁻¹) provenientes de diferentes tipologias de rochas (*adaptado de Rich et al., 1977*)

Concentração em Rochas		Concentração em águas	
Peridotitos	0,05-150	Ígneas básicas	0-9,2
Ígneas máficas	3,4-0,2	Ígneas silicatadas	0-32
Granitos	2,2-15	Arenitos	0-21
Ígneas alcalinas	0,04-19,7	Xistos	0-69
Carbonatadas	0,1-9	Calcárias	0-33
Fosforitos	50-300	Areia	0-74
Xistos	1-13	Metamórficas	0-37
Xistos negros	3-1250	Oceânicas	3,3
Metamórficas	Depende do protólito		

Propriedades radioactivas

Radioactividade é capacidade de um elemento com um núcleo instável emitir radiação, ou seja, o transporte de energia por ondas ou partículas, que podem ter decaimento α , β ou δ (*Silveira, 2001*):

Decaimento α – emissão de neutrões e protões

Decaimento β – emissão de eletrões

Decaimento δ – emissão de fotões com frequência elevada

O U é um elemento radioativo e possui vários isótopos, sendo os mais relevantes o ²³⁴U, ²³⁵U e ²³⁸U, este último o mais comum de todos (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 Propriedades dos isótopos de Urânio (*Adaptado de NEA OCDE, 2006*)

Isótopo	Percentagem	Tempo de Meia-vida	Modo de Decaimento	Série de decaimento	Isótopos filhos
²³⁴ U	00,005 %	2,45 x 10 ⁵ anos	α	Urânio	²³⁰ Th
²³⁵ U	00,710 %	7,03 x 10 ⁸ anos	α	Actínio	²³¹ Th
²³⁸ U	99,270 %	8,20 x 10 ¹⁵ anos	α 2 β Fissão espontânea	Urânio	²³⁴ Th ²³⁸ Pu (vários)



Séries de decaimento

O U tem duas séries de decaimento, designadas de “Série do Urânio” quando o ^{238}U está envolvido e a “Série do Actínio” quando o ^{235}U é o isótopo de filiação. Ambas as séries terminam no ^{206}Pb e ^{207}Pb (Figura 2.7).

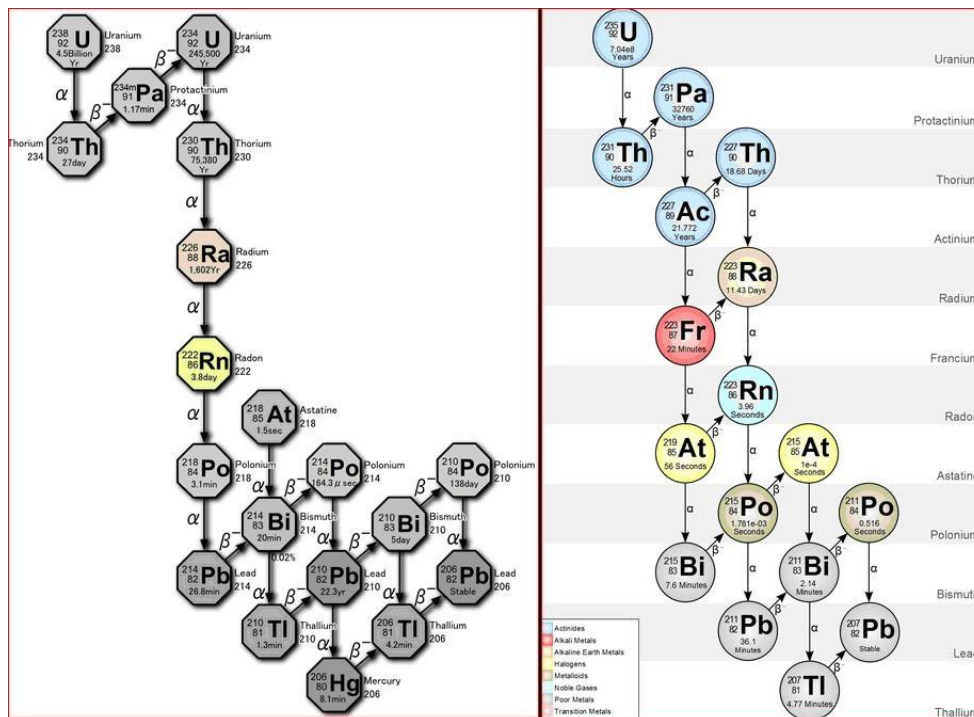


Figura 2.7 Séries de decaimento do Urânio (Fonte Wikimedia, 2016)

Embora o ^{238}U seja o isótopo mais comum de urânio, o ^{235}U é o único capaz de ter uma reacção em cadeia, sendo o único material físsil que ocorre em quantidades substanciais na natureza. O ^{235}U tem um tempo médio de vida de 703 Ma, enquanto o ^{238}U tem um tempo médio de vida de 4,5 Ba, que é sensivelmente a mesma idade do planeta Terra. O Urânio enriquecido possui quantidades de ^{235}U mais elevadas do que o normal.

Ambas as séries têm como produtos o Ra, cujo decaimento origina o radão (Rn), que representa um dos maiores perigos para a saúde pública em locais com enriquecimento em U, particularmente também em Portugal (Silveira, 2001).

A forma de avaliar a perigosidade de um determinado isótopo é feita através da quantificação da sua actividade, assim como das doses de radiação recebidas por parte desses radionuclídeos, sendo normalmente o Ra e o Rn os mais perigosos (Silveira, 2001). Estas determinações estão definidas pela Lei de Protecção de Radiação Ionizante publicada no **Decreto-lei 222/2008 de 17 de Novembro**.

Actividade (A) - A actividade de um isótopo, definida pela equação $A = \frac{dN}{dt}$, é a quantificação da transformação espontânea sobre o intervalo de tempo e é expressa em becquerel (Bq) por segundo, ou seja, o número de desintegrações por segundo. Outra medida bastante frequente é curies (ci) em que o seu cálculo é efectuado de acordo com a seguinte fórmula: $\text{ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$.

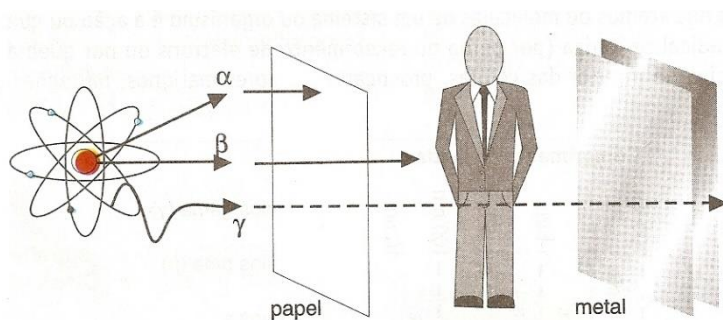
Dose Absorvida (D), definida pela expressão $D = \frac{dE}{dm}$, é a energia média medida num volume, expressa em Grays (Gy), onde $1\text{Gy} = 1\text{ j kg}^{-1}$.

Dose equivalente (H), definida pela expressão $H = D \cdot Q \cdot N$, é igual à Dose Absorvida (D) multiplicada por um factor de qualidade (Q) e um factor modificativo (N) (que são factores numéricos adimensionais). É expressa em sieverts (Sv) onde $1\text{Sv} = 1\text{ j kg}^{-1}$. A dose equivalente é diferente da dose absorvida.

Dose eficaz ou efectiva (He), definida pela expressão $He = \sum \frac{E}{T} \cdot w_t \cdot H_t$, corresponde à soma ponderada das doses recebidas pelos diferentes tecidos e órgãos, onde o factor de ponderação multiplicado pela dose medida (Silveira, 2001).

Impacto nos ecossistemas e na saúde

O maior impacto radiológico prende-se com a exposição externa por contacto dérmico ou por contaminação da roupa e a exposição interna por ingestão ou inalação. A exposição interna é causada pela inspiração de ar com radão, de poeiras radioactivas ou de radionuclídeos presentes na atmosfera, ou então pela ingestão de água ou alimentos contaminados, sendo uma via mais perigosa que a exposição externa. Os danos que as radiações podem causar nas células dos seres vivos dependem dos diferentes tipos de radiação. Na Figura 2.8 estão representados os diferentes graus de penetração das radiações.



Alcance das radiações ionizantes.

Figura 2.8 Poder de penetração das diferentes partículas de radiação ionizante (Fonte: Graçadaquímica, 2016)

A radiação α não penetra uma folha de papel, a radiação β atravessa matéria sólida, mas não metais como o alumínio, e as radiações γ apenas são bloqueadas por uma espessa camada de chumbo (Silveira, 2001).

Embora a radiação α pareça a menos perigosa, a sua capacidade relativa de ionização é bastante superior, já que o decaimento do Ra gera o gás Rn, o que facilita a sua inalação, causando problemas nas células pulmonares. Este fenómeno é frequentemente observado em zonas com ocorrência de granitos enriquecidos em U, onde as casas são construídas com este tipo de rocha (Silveira, 2001).



2.2.3 Geologia do Urânio

Existem diferentes minerais com U, sendo os mais relevantes os óxidos como a uraninite ou a pecheblenda e os minerais fosfatados, como a autunite ou a torbernite (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 Quadro resumo dos minerais mais comuns de Urânio

Nome	Uraninite	Pecheblenda	Autunite	Torbernite	Gumites
Fórmula	(UO_2)	$(U_3O_8)^{2+}$	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8 - 12H_2O$	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8 - 12H_2O$	$(UO_3 \cdot nH_2O)$
Estado de valência	U ⁴⁺	U ⁶⁺	U ⁶⁺	U ⁶⁺	U ⁶⁺
Solubilidade	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Cor	Negros	Coloridos	Coloridos	Coloridos	Coloridos
Minerais	Primários	Secundários	Secundários	Secundários	Secundários
Ambientes	Redutores	Oxidantes	Oxidantes	Oxidantes	Oxidantes

A uraninite é o único, de entre os minerais mais comuns de U, com estado de valência U⁴⁺, sendo que os outros contêm maior quantidade de U⁶⁺. Historicamente, têm-se definido todos os hidróxidos e minerais de alteração de U como gumites ou limonites de urânio (Tabela 2.6) (Frondelet al., 1950; Portugal, 1971; Rich et al., 1977).

Fórmulas químicas dos minerais relevantes:

Uraninite - UO_2
 Pecheblenda - U_3O_8
 Rutherfordine - UO_2CO_3
 Cofinite - $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$
 Schoepite - $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12H_2O$
 Sabugalite - $HAL(UO_2)_4(PO_4)_4 \cdot 16H_2O$
 Torbernite - $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8 - 12H_2O$
 Autunite - $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8 - 12H_2O$
 Becquerelite - $Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$
 Uranófano - $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$

Os principais grupos de minerais de U são os seguintes (Frondelet, 1958; Misra, 1999):

- **Óxidos**
 - Grupo da Uraninite (ex.: **Uraninite**)
 - Grupo da Schoepite (ex.: **Schoepite**)
 - Grupo da Becquerelite (ex.: **Becquerelite**)
- **Carbonatos** (ex.: **Rutherfordine**)
- **Fosfatos & Arsenatos**
 - Grupo da Torbernite (ex.: **Torbernite, Sabugalite e Autunite**)
- **Silicatos**
 - Grupo da Thorite (ex.: **Cofinite**)
 - Grupo do Uranófano (ex.: **Uranófano**)
- **Sulfatos**
- **Molibdatos**
- **Vanadatos**
- **Óxidos múltiplos**



Em traços gerais, existem três macro grupos de minerais de U, os tetravalentes U-Th, os minerais de U hexavalente e os Nb-Ta-Ti óxidos de U.

Como referido anteriormente, os minerais de U não fazem parte do grupo de minerais constituintes das rochas. No entanto, existe uma substituição limitada de U^{4+} por Ca^{2+} na fluorite e apatite. Também ocorre em determinados minerais acessórios, e até um determinado grau, a substituição de U por Zr, W, Nb e Ta. Existem também bastantes isomorfos entre o U^{4+} e Th^{4+} , devido à semelhança de raio e carga iónicas. No entanto, o ^{234}Th , o ^{226}Ra , mais solúveis que o ^{238}U , apresentam métodos de mobilização distinta. O Ra, por exemplo, apenas ocorre num mineral a radiobarite, mineral pouco solúvel e bastante radioativo (Dill, 2010).

Em regra, pode-se afirmar que o conteúdo em U e Th diminui com o grau de metamorfismo desde as fácies epídoto-anfibolítica até à fácies granulítica. A razão entre estes elementos aumenta a favor do U quando existe um aumento da temperatura e da pressão.

Os óxidos e hidróxidos de Fe e Ti são os agentes mais efectivos na adsorção de U em condições de pH próximo da neutralidade. Minerais de argila têm também um poder de adsorção elevado, embora mais baixo do que os hidróxidos de ferro (maior na ilmenite) e variando consoante o tipo de argila (maior na caulinite). A matéria orgânica possui muitas vezes uma associação com o U devido ao poder de complexação e de redução da matéria orgânica (Gavrilescu et al., 2009; Dill, 2010; Li et al., 2012).

Classificação dos jazigos de Urânio

De acordo com Dill (2010) existem diferentes tipos de jazigos de U em quase todos os ambientes geológicos, que podem ser classificados de acordo com:

- **Magmáticos**
 - Intrusivos
 - Pegmatíticos
 - Metassomáticos
 - Skarns
- **Estruturais**
 - Inconformidades
 - Filões
 - Brechas
- **Sedimentares**
 - Superficiais
 - Rochas fosfatadas
 - Carvão – Lenhite
 - Calcários
 - Conglomerados
 - Arenitos
 - Xistos negros
- **Outros**



Em Portugal as mineralizações mais comuns estão associadas a filões de origem hidrotermal, auréolas de contacto entre as intrusões graníticas e as rochas do Complexo Xisto-Grauváquico, ou afloramentos de rochas básicas. De notar a existência de uma mineralização do tipo disseminado em Nisa, e a histórica exploração de um depósito sedimentar na área mineira da Urgeiriça. Os depósitos em Portugal foram sistematizados da seguinte forma ([Relatório interno ENU; Portugal, 1971](#)):

- Tipo disseminado – Nisa
- Tipo filoniano
 - Subtipo F1 (Quarto jaspóide) – Urgeiriça
 - Subtipo F2 (Quartzo fumado) – Cunha Baixa
 - Subtipo F3 (Quartzo ferruginoso) – Palheiros de Tolosa
 - Subtipo F4 (Rochas básicas) – Pinhal do Souto

Génese dos jazigos hidrotermais

A paragénese de depósitos hidrotermais de U pode ser bastante complexa, podendo combinar processos de metassomatismo. Há, no entanto, certos factores que são comuns às jazidas hidrotermais como a associação destes com corpos graníticos, a deposição de sulfuretos (pirite e marcassite), assim como a co-precipitação destes com os minerais de U. A génese de jazigos uraníferos está ligada a 3 processos principais ([Rich et al., 1977; Dill, 2010](#)):

Hipogénicos: onde existe uma transformação ou alteração supergénica associada à lixiviação dos granitos encaixantes, relacionados com fracturação profunda, depósitos filonianos, e uma precipitação *on-site*.

Supergénicos: ocorrência de lixiviação do granito e posterior depósito dos minerais noutras estruturas, relacionados com fracturas e depósitos filonianos;

Orlas de contacto: mineralização disseminada por fraturas nas rochas (frequentemente xistentas) rodeando os granitos. A sua génese é hipogénica transformada por alteração supergénica confinadas à orla de contacto, depósitos disseminados.

Estes processos estão associados a uma intrusão de granitos de temperatura e pressão elevados e um magma rico em U^{6+} . O seu transporte foi efectuado por fluidos hidrotermais, que se misturaram com fluidos muito oxidantes. A precipitação do U (U^{6+} para U^{4+}) acontece aquando do aumento do pH da solução resultante das reacções com rochas carbonatadas, assim como da diminuição da temperatura para valores abaixo dos 200 °C. Estes factores combinados baixam a solubilidade do U e a sua consequente precipitação ([Dill, 2010](#)).

Em traços gerais, é necessária uma fonte de U lixiviável, uma solução muito oxidante capaz de lixiviar o U, um agente redutor para fazer precipitar o U e uma armadilha geológica para a sua concentração.

As soluções oxidantes podem ser águas superficiais que percolam em profundidade ou fluidos magmáticos ou metamórficos em equilíbrio com as rochas. O acesso à fonte de U lixiviável pode ser directo, pelas águas superficiais, via oxidação ou *inuit conduits*. O transporte pode ser curto, sendo o U depositado adjacente à rocha fonte, ou ser



transportado a alguma distância. Os agentes redutores são normalmente o Fe^{2+} , S^{2-} , CO, ou hidrocarbonetos, podendo estar nas fases sólidas, em solução ou, até em alguns casos, na forma gasosa. Existem várias hipóteses para tentar explicar este processo (Rich et al., 1977):

1. Fontes de solução altamente oxidantes

- a. Águas superficiais que se equilibraram com a atmosfera e mantiveram o teor de O_2 na subsuperfície;
- b. Soluções subterrâneas redutoras que se equilibraram com rochas altamente oxidantes.

2. Fontes de urânio lixiviável

- a. Granitos com teores de $\text{U} > 5 \text{ mg kg}^{-1}$ e com uma reduzida quantidade de minerais redutores. O U^{6+} é lixiviado dos granitos em soluções ácidas e cerca de metade é lixiviável em condições de alteração superficial.

3. Agentes redutores

- a. Agentes redutores como o Fe^{2+} , S^{2-} e C (contidos, por exemplo, em biotite, hornblenda, pirite, marcasite, grafite e hidrocarbonetos) levando à precipitação de minerais de U^{6+} para U^{4+} . Por exemplo na formação do Maciço Central na França a zona mais mineralizada em U encontra-se na intercepção de veios de U com feldspato potássico e biotite.

4. Condições hidrológicas

- a. Hipótese dominante era que as soluções hidrotermais fossem sub-superficiais.
 - i. **Modelo de águas não meteóricas** – U lixiviado por águas metamórficas, magmáticas ou sedimentares de formação e precipitação da Uraninite.
- b. Hipótese “per descensum” defendida por vários geólogos franceses ao estudarem as zonas francesas superficiais e verticais associadas à erosão do arco hercínico, defendiam a intervenção da água meteórica no modelo de génese destes jazigos.
 - i. **Modelo águas meteóricas profundas**: U lixiviado águas superficiais oxidantes com circulação profunda, com precipitação da uraninite
 - ii. **Modelo supergénico**: U lixiviado por águas meteóricas à superfície, que se infiltram e ocorre precipitação da uraninite em profundidade



2.3 Legislação em vigor

Em Portugal existem vários instrumentos de gestão de recursos, muitas vezes com visões sectoriais, não proporcionando uma visão alargada da legislação em determinados domínios. Este aspecto torna muitas vezes difícil a compreensão, regulamentação e monitorização dos recursos.

2.3.1 Legislação ambiental

Ao longo das últimas décadas têm-se vindo a dar mais importância à regulamentação e monitorização de questões ambientais e, em particular, à proteção face aos processos de contaminação. De âmbito geral existe a Lei de Bases do Ambiente expressa pelo **Decreto-Lei (DL) 11/87 de 7 de Abril**, que define a base da política do ambiente, regulamentando a gestão do solo, subsolo e águas, assim como a defesa e valorização destes como recursos naturais.

Protecção radiação ionizante

A legislação temática sobre radiação ionizante tem sido sujeita a inúmeros tratados internacionais e europeus no âmbito da EURATOM, uma das comunidades originais da C.E.E.. Mas foi após o desastre em Chernobyl, na actual Ucrânia, que houve uma maior preocupação em definir protocolos e metodologias de cooperação entre países europeus com vista à protecção face à radiação. Essa colaboração consta do tratado original da EURATOM, tendo sido sujeito a inúmeras atualizações.

A **Directiva Europeia (DE) 2013/59/EURATOM de 5 de Dezembro** é a última actualização que ainda não foi completamente transposta para a lei nacional. A versão em vigor é o **DL 222/2008 de 7 de Fevereiro**, definindo a proteção contra os perigos resultantes das radiações ionizantes, onde se referencia no Artigo 6 “Limites de doses para aprendizes e estudantes”. A **Portaria 44/2015 de 20 de Fevereiro** apresenta os valores actualizados da actividade de isótopos de acordo com a última versão da referida Directiva.

Reabilitação e gestão de resíduos de áreas mineiras

O **DL 90/90 de 17 de Março** definiu a necessidade da recuperação das áreas mineiras abandonadas, cabendo ao estado assegurar a recuperação das áreas mineiras encerradas até à data de entrada em vigor deste DL.

Em 2004, a **DE 2004/35/CE de 21 Abril** cria a figura jurídica de “poluidor pagador”, visando as áreas exploradas por privados que no decorrer dessa actividade poluem a área. No mesmo diploma prevêem-se mecanismos para a sua reabilitação ambiental. Esta directiva foi transposta para a lei nacional, **DL 147/2008 de 25 de Julho**.

A **DE 2006/21/CE de 15 de Março** estabelece os procedimentos ligados à gestão de resíduos provenientes de áreas mineiras e pedreiras, assim como da sua reabilitação ambiental. Esta directiva foi transposta para a lei nacional sob forma de dois decretos-lei:

- **DL 10/2010 de 4 de Fevereiro**, aborda a temática da gestão dos resíduos resultantes das áreas mineiras;



- **DL 198-A/2001 de 6 Julho** cria, por sua vez, a figura jurídica de áreas mineiras abandonadas e assume a concessão da recuperação ambiental e a inventariação do espólio e áreas mineiras contaminadas à empresa EXMIN que, posteriormente, veio a integrar a EDM, ambas do ramo empresarial do estado.

2.3.2 Legislação relativa às águas

Relativamente às águas, a **Directiva Quadro da Comunidade Europeia 2000/60/CE de 23 de Outubro** estabelece as bases, normas e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas. Esta directiva foi transposta por dois Decretos-Lei, o **DL 58/2005 de 29 de Dezembro** designada de Lei da água e pelo **DL 77/2006 de 30 de Março**.

O **DL 236/98 de 1 de Agosto** estabelece normas, objectivos e critérios de qualidade das águas de acordo com os seus principais usos.

O **DL 103/2010 de 24 de Setembro**, na transposição da **DE 2008/105/CE de 16 de Dezembro** que define normas de qualidade ambiental e institui um quadro de acções prioritárias e outros poluentes nas águas superficiais.

Os limites legais e critérios de análise para a qualidade das águas para consumo humano são definidos pela **DE 98/83/CE de 3 de Novembro**, transposta para a lei nacional, pelo **DL 306/2007 de 27 de Agosto**. Mais recentemente, esta directiva foi revista sendo as alterações publicadas na **DE 2015/1787 de 6 de Outubro** que apenas actualiza os Anexos II e III, relativamente aos métodos e limites de detecção dos procedimentos usados. Esta directiva terá de ser transposta para a lei nacional até Outubro de 2017.

Existe também a **DE 2006/118/CE de 12 de Dezembro**, relativa à política de protecção de águas subterrâneas, transposta no **DL 208/2008 de 28 de Outubro**, que estabelece o regime das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração e a **Portaria 702/2009 de 6 de Julho**, definindo os termos para a delimitação de perímetros de protecção de captações de água destinadas a ACH, assim como os respetivos condicionamentos.

Ainda em 2013, a **DE da EURATOM 2013/51/EURATOM**, redefine os valores, por defeito, de radiação ionizante presente em águas destinadas ao consumo humano, sendo esta transposta para o **DL 23/2016 de 3 de Junho**.

A EDM tem como referência nos vários sistemas de tratamento activo e passivo os valores limites de emissão na descarga de águas residuais conforme definido no Anexo XVIII do DL 236/98. No caso dos parâmetros radiológicos e uma vez que a legislação nacional não define valores para a descarga de águas residuais após tratamento, a EDM tem como referência a **Norma USEPA CFR440.31 “Effluent limitations for mine drainage from open pit and underground uranium mines”**, que define valores limites estabelecidos para a descarga de efluentes resultantes da actividade mineira de U para os parâmetros ^{226}Ra e ^{228}Ra de $1,11 \text{ Bq L}^{-1}$ e $4000 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para valores diários e $0,37 \text{ Bq L}^{-1}$ e $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ para os valores médios mensais.

Complementarmente a EDM adopta uma posição mais conservativa e compara os valores de descarga das águas de mina tratadas com a **Norma USEPA 40 CFR (parts 9, 141 and 142) of National primary drinking water regulations radionuclides; Final rule**, para a ACH, que contempla os parâmetros $\text{Ra} (^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra})$ e Ut de $0,185 \text{ Bq L}^{-1}$ e $30 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente.



Ainda com a **Norma da WHO (World health organisation) Guidelines for drinking-water quality**, que indica um valor para águas de consumo humano para Urânio total de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e de ^{226}Ra de 1 Bq L^{-1} .

2.3.3 Legislação relativa aos solos

No âmbito dos solos, houve várias tentativas de se criarem Directivas Quadro da EU à semelhança das águas superficiais e subterrâneas. A última tentativa foi proposta ao Parlamento Europeu em 2006, onde se definia a necessidade de inventariar as áreas de risco e, em particular, o risco de contaminação do solo. Embora esta tenha sido retirada por parte da Comissão Europeia, por necessidade de um maior consenso, devido à questão dos solos ser na sua maioria de domínio privado. Em Portugal, foi apresentada uma proposta de projecto de lei neste âmbito, intitulada “Lei dos Solos”, que se encontra neste momento em fase de consulta pública. Esta proposta de lei, ainda bastante simples, vem regulamentar a reabilitação de solos contaminados e a criação de instrumentos legais para o efeito.

A legislação portuguesa é deficitária no enquadramento legal na definição de critérios de qualidade para solos e sedimentos. A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) recomenda o uso da Norma de Ontário ***Rationale for development of soil and groundwater standards for use at contaminated sites in Ontario de 25 Abril de 2011*** (Ministério do Ambiente de Ontário) como referência para a qualidade dos sedimentos e solos, podendo ser usadas outras referências caso contenham uma exigência igual ou superior a esta. No entanto, esta normal não tem em conta as especificidades geológicas e climáticas do nosso país e dos diferentes solos, pelo que seria necessário a utilização de valores de fundo geológico portugueses.

Em Portugal, já foram realizados levantamentos de valores de fundo geoquímico dos diferentes solos por todo o país, entre outros, como o estudo efectuado por [Inácio et al. \(2008\)](#), intitulado de “The Soil Geochemical Atlas of Portugal”. Este estudo porém não foi utilizado neste trabalho pois não apresenta valores de referência para o U.

2.3.4 Concursos Públicos

Para além destas, a outra lei relevante para a elaboração deste estágio foi o **Decreto-Lei 18/2008 de 29 de Janeiro**, que estabelece o código dos contratos públicos, relativo à empreitada de obras públicas. Define os procedimentos e metodologias usadas em concursos públicos e adjudicações. Este decreto-lei é usado como base na definição dos concursos e na gestão dos Projectos de reabilitação ambiental pela EDM, definindo ainda as diferentes etapas destes e os seus intervenientes.



2.4 Metodologias de reabilitação ambiental

As metodologias de reabilitação ambiental são todas as técnicas usadas para melhorar ou repor o estado de um ecossistema, particularmente de um solo ou água, a um nível aceitável, controlando, contendo ou removendo determinados elementos. Esse estado aceitável deve ser definido com base no elemento poluidor, mas também o tipo de uso destinado ao local.

Existem várias abordagens em relação à reabilitação de uma área contaminada. De acordo com [Vik et al. \(2002\)](#), ao longo do último século tem-se vindo a assistir à evolução das técnicas disponíveis, normalmente em dois campos: um visando a utilização de processos naturais, menos dispendiosos, como a fitorremediação ou biorremediação e, outro as soluções mais apoiadas em técnicas como químicas ou físicas, como o desenvolvimento de nanopartículas com grande superfície específica, tornando acção mais rápida e eficaz. No entanto, cada caso exige uma estratégia adaptada ao local, em função de várias características, sendo bastante comum conjugar diferentes tecnologias durante o processo de intervenção. Com diferentes estratégias extensivas ou intensivas na sua duração, estas tecnologias podem ser activas ou passivas.

Localização (*in-situ* ou, *ex-situ*)

Dependendo do tipo de contaminação, assim como das condições geotécnicas, litologias e localização do local contaminado podem ser usadas tecnologias *in-situ* ou *ex-situ*. As tecnologias *in-situ* são aplicadas no próprio local e, por isso, não perturbam significativamente o solo, enquanto as tecnologias *ex-situ* perturbam o solo e/ou água subterrânea. As tecnologias *ex-situ* podem ainda ser classificadas como *on-site*, quando a descontaminação se dá perto do local sem ser necessário transporte, ou *off-site* quando é necessário proceder ao seu transporte para tratamento posterior. Em traços gerais, o diagrama apresentado na Figura 2.9 resume as vantagens e as desvantagens de ambas as abordagens ([Vik et al., 2002](#)).

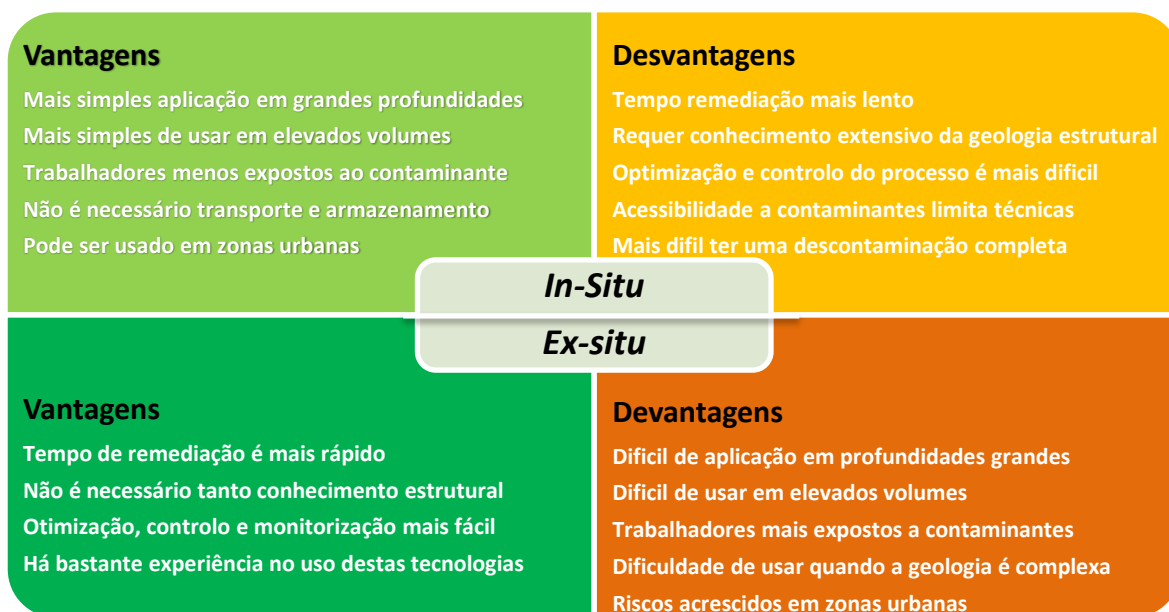


Figura 2.9 Diagrama comparativo das vantagens e desvantagens das tecnologias *in-situ* versus *ex-situ*

2.4.1 Projecto de reabilitação

O projecto de reabilitação pode ser gerido de várias formas. O modelo mais recente de gestão de um local contaminado é o **Modelo de Remediação Sustentável (MSR)** (NICOLE, 2010). Este modelo tenta responder às falhas do modelo **Risk Based Land Management (RBLM)** (NICOLE, 2002; Vegter et al., 2002) que foi amplamente utilizado. No entanto, não há uma solução concertada entre os países, já que, da análise de bibliografia, se constata que cada país tem usado a sua forma de gestão ou adaptando os modelos à sua realidade.

Neste trabalho seleccionou-se o MSR para uma análise mais detalhada. Este modelo segue a premissa de definir um método, onde são ponderadas as consequências ambientais decorrentes da contaminação, com outros factores importantes como o custo, a opinião dos *stakeholders* (dirigentes políticos e sociedade civil) daquele local. Serve para ajudar a tomar decisões concretas com base em determinados conceitos base importantes, como factores económicos, sociais, ambientais e a viabilidade técnica das tecnologias de remediação possíveis no local em causa.

O diagrama que se apresenta na Figura 2.10 mostra as diferentes fases do projecto, que se encontra dividido essencialmente em dois grandes blocos: **(a) Avaliação Sustentável** e **(b) Gestão Sustentável**.

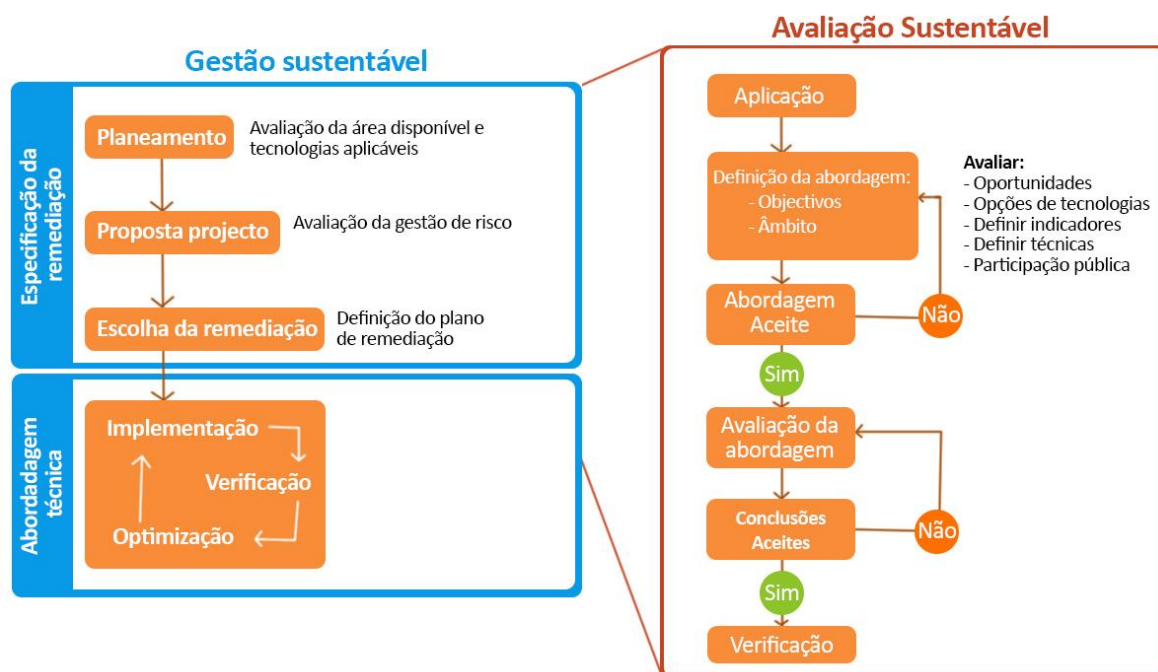


Figura 2.10 Fluxograma de funcionamento do Modelo de Remediação Sustentável (adaptado de NICOLE, 2010)

2.4.2 Tipos de Classificação

Dependendo de como a estratégia de reabilitação é adaptada a cada local e do modo como se conjugam as várias técnicas, têm sido propostos diferentes tipos de classificação das técnicas de reabilitação (Ferguson et al., 1999; Gavrilescu et al., 2009; Li et al., 2012). Existem técnicas que são bastante semelhantes entre si, apenas com ligeiras alterações nos seus procedimentos. Os tipos de classificação mais comuns são:



Classificação por tipo

Nesta classificação dividem-se as técnicas em: (a) Processos químicos, (b) Processos físicos, (c) Processos biológicos e (d) Processos térmicos, havendo, no entanto, várias tecnologias que se podem enquadrar em duas ou mais categorias.

Classificações baseadas no controlo

Nesta classificação dividem-se as técnicas com base em: (a) controlo de um dos processos de contaminação, (b) reduzindo ou tratando a fonte de contaminação, (c) impedindo que essa contaminação seja mobilizada, (d) controlando transporte ou assegurando-se que não há exposição do contaminante ao receptor. Existem várias técnicas de reabilitação cuja metodologia passa pelo controlo de vários processos de contaminação.

Classificações por grau de implementação

Alguns autores separam as tecnologias pelo seu grau de implementação, agrupando-as em diferentes classes, consoante o seu desenvolvimento ou implementação no mercado:

Tecnologias emergentes: tecnologias em fase de teste, com desenvolvimento em laboratório ou aplicado a locais piloto (entre estas tecnologias encontram-se, por exemplo, as Nanotecnologias e a Fitorremediação).

Tecnologias comuns: tecnologias bastante usadas e com elevado grau de experiência no campo (entre as tecnologias mais comuns estão as ligadas à engenharia civil, ligadas à escavação de materiais e ao seu tratamento *ex-situ*, como a *Lavagem de Solo*, *Extracção com Solventes*, etc.). Algumas tecnologias *in-situ* também se encontram nesta categoria, tais como a Extracção a Vapor e Injecção de Ar, *Bioventing*, entre outras.

Tecnologias específicas ao caso: tecnologias que são interessantes para serem utilizadas em determinados locais, mas não são usadas de forma comum (por exemplo, a Electrorremediação e o Tratamento Térmico).

2.4.3 Classificação por tipologia

A classificação que se irá usar neste trabalho agrupa as tecnologias de acordo com seu objectivo final, ou seja, (a) aplicação *in-situ*, (b) aplicação *ex-situ* ou extracção, (c) as tecnologias de barreira e estabilização com isolamento do contaminante e (d) as tecnologias de suporte que servem como meio para aumentar a eficácia de outras. A listagem das tecnologias de reabilitação ambiental, hoje disponíveis de acordo com a classificação referida anteriormente, em áreas contaminadas com U são as seguintes (Gavrilescu et al., 2009; Li et al., 2012):

Tecnologias de aplicação *in-situ*

- Circulação interna em Poço
- Redução química
- Biorremediação *in-situ*
- Fitotecnologias



- *Aplicação de hidroxiapatite no solo*

Tecnologias de extracção *ex-situ*

- *Lavagem do Solo*
- *Lavagem com solventes*
- *Biorremediação ex-situ*
- *Tratamento químico com cloreto de bário e cal – Tratamento Ativo*

Tecnologias de barreira e estabilização *in-situ*

- *Barreiras reactivas permeáveis*
- *Coberturas evapotranspirantes*
- *Electrorremediação*
- *Célula de Confinamento técnico*
- *Confinamento isolante*

Tecnologias de suporte

- *Fracturação hidráulica*
- *Nanotecnologias*
- *Outras técnicas*

Dentro das tecnologias referidas anteriormente, muitas são frequentemente aplicadas em áreas uraníferas, outras encontram-se em fase experimental em alguns locais e algumas, apesar da sua aplicação ser teoricamente possível, ainda não foram testadas em campo. Estas tecnologias de remediação de solos e águas contaminadas com radionuclídeos são apresentadas em forma de modelos esquemáticos (Figura 2.11 a Figura 2.18)

Aplicação de hidroxiapatite no solo (solos/escombreyas ou material contaminado): técnica usada pela EDM em áreas uraníferas e em solos agrícolas, consistindo normalmente na remoção de material situado na envolvente e a aplicação de hidroxiapatite na forma de farinha de osso, que é depois coberta por terra vegetal e matéria orgânica, garantindo a recuperação destes solos (Abd El-Naby & Dawood, 2008; Fonte: EDM, 2016; Krestou, Xenidis, & Panias, 2004; Liu et al., 2016; Simon, Biermann, Segebade, & Hedrich, 2004).

Tratamento activo (tratamento químico) - (águas ou lixiviados): durante muito tempo foi utilizada esta técnica para tratamento de efluentes de minas contaminadas com radionuclídeos, consistindo na adição de cloreto de bário e cal para fazer precipitar o Ra e o U em bacias de decantação. Este processo é ainda usado na Urgeirica, pretende-se que no futuro, as estações de tratamento de águas mineiras (ETAM) sejam descontinuadas e substituídas de forma gradual por sistemas de tratamentos passivos (Fonte: EDM, 2016).

Ações de segurança: efectuadas em áreas mineiras com poucos impactos ambientais e/ou como trabalhos preparatórios para outras fases de reabilitação. Nas áreas uraníferas esta etapa representa normalmente a primeira fase de um projecto de reabilitação maior. Estão incluídos nesta categoria simples trabalhos de informação ao público acerca do perigo e proibição de acesso ao local, trabalhos de limitação do acesso à área, selagem de poços de ventilação ou vedação do acesso a galerias de minas (Fonte: EDM, 2016).

Circulação interna em poço

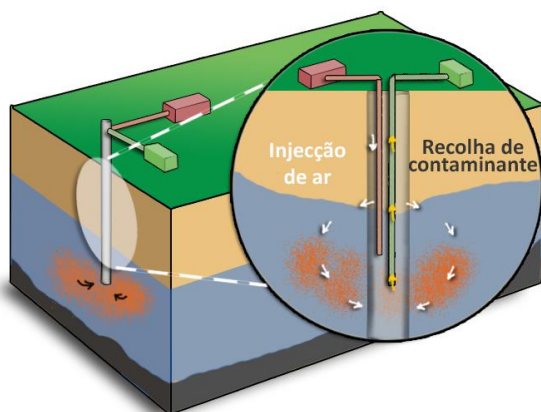


Figura 2.11 Modelo esquemático do processo de circulação interna em poço

É uma tecnologia de aplicação *in-situ*, em que o sistema utiliza um poço existente, podendo o tratamento ser efectuado dentro do poço, no aquífero ou numa combinação de ambos, adaptando a estratégia às características do local.

A técnica consiste em ter duas secções dentro do poço (Figura 2.11): (a) uma secção onde é injectado ar para criar uma circulação de água no poço; e (b) uma secção que têm uma estrutura para maximizar a volatilização, que recolhe e encaminha os vapores para uma estação de tratamento à superfície.

Poderá ser vantajosa a sua utilização em áreas urbanas pouco fracturadas para a remoção de radão. Podendo ser usada em poços existentes, o seu custo é mais barato e pode ser aplicada a grandes profundidades. No entanto, é necessário que o contaminante seja solúvel e móvel e, ainda é necessário um bom trabalho preparatório para reconhecimento do aquífero para limitar possíveis contaminações e precipitações químicas que podem obstruir o sistema (Fonte: EPA, 2015). Esta técnica não foi utilizada pela EDM.

Redução química

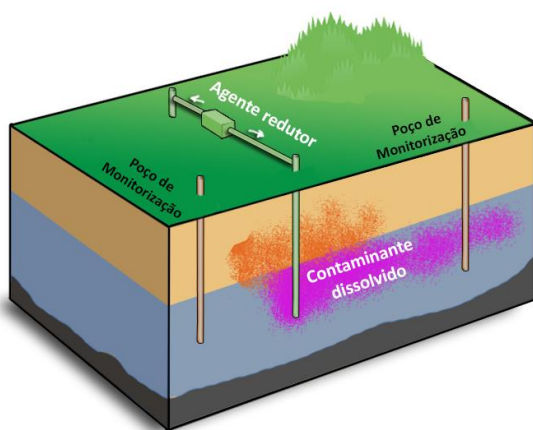


Figura 2.12 Diagrama esquemático do processo de Tratamento por redução química

É uma tecnologia de aplicação *in-situ*, onde há a introdução de um agente redutor no solo para degradar as substâncias tóxicas (Figura 2.12), ou promover a sua transformação por precipitação ou adsorção numa fase menos tóxica ou imóvel. Um mecanismo usado é a **Bioestimulação**, onde os produtos de respiração dos microrganismos induzem a precipitação de metais. Soluções de **sulfureto de cálcio (CaS_x)**, com pH 11, são utilizadas para precipitar os metais. Outro agente frequentemente usado é ferro de valência zero (**ZVI**), um agente redutor bastante usado para induzir a adsorção.

É uma técnica que poderá ser usada em áreas mineiras pouco fracturadas para a precipitação do U. Podendo-se usufruir de poços já existentes e não sendo necessária a escavação ou transporte, esta técnica acarreta menos riscos para os trabalhadores. No entanto a sua eficácia é afectada pela heterogeneidade e permeabilidade dos solos (Fonte: EPA, 2015). Esta técnica foi utilizada pela EDM, na forma de utilização de ZVI na remediação de solos na área mineira do Lousal, em parceria com uma empresa subcontratada.

Electrorremediação

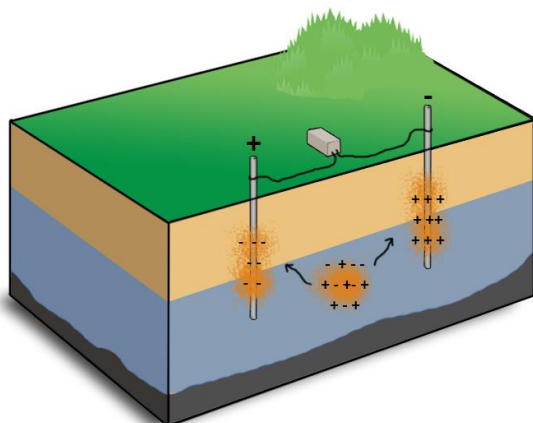


Figura 2.13 Modelo esquemático do processo de tratamento por Eletrorremediação

É uma técnica *in-situ*, onde são introduzidos no solo dois eléctrodos, funcionando um como um cátodo e outro como um ânodo, nos quais é aplicada uma corrente de baixa intensidade (Figura 2.13). As espécies carregadas são mobilizadas para estes pólos, de onde são posteriormente extraídas. Esta técnica tem grande potencial na reabilitação do U normalmente dissolvido sob forma de U^{+6} . Pode ser utilizada em solos com baixa permeabilidade e apresenta um tempo de remediação baixo. O uso desta técnica é limitada em solos com baixa condutividade eléctrica, em contaminantes com baixa

solubilidade e alta adsorção e com a presença de outros iões (não contaminantes) que podem diminuir a sua eficácia (Kim et al., 2011; Gomes et al., 2012; Kim et al., 2012; Fonte: EPA, 2015; Risco et al., 2016). Esta técnica não foi utilizada pela EDM.

Barreiras reactivas permeáveis (PRB)

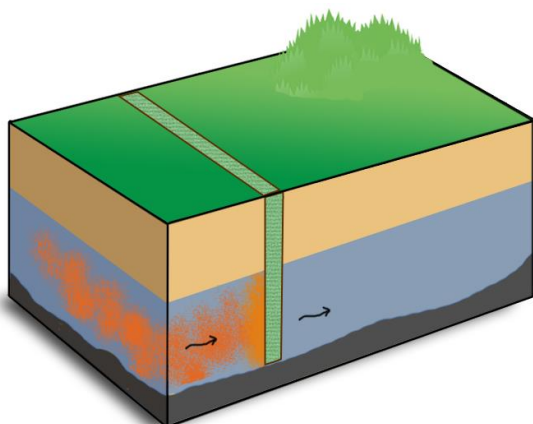


Figura 2.14 Modelo esquemático do processo de tratamento com barreiras reactivas permeáveis

Estas barreiras (PRB) são usadas para tratamento de águas contaminadas. Para a sua aplicação é escavada uma vala e colocada uma camada filtrante na direcção do fluxo da água subterrânea (Figura 2.14). A água contaminada ao atravessar a barreira vai interagir com o material que compõe a barreira aprisionando o contaminante que se vai acumulando no material reactivo. Esta camada carece de substituição caso o material fique inactivo.

Estas barreiras podem ser usadas de forma permanente ou semipermanente. São usados diferentes tipos de materiais reactivos consoante o tipo de contaminantes, por isso, pode ser adaptada ao tipo de contaminante. Sendo uma solução de estabilização, esta técnica pode ser usada para maximizar a eficácia de outras técnicas, acumulando o contaminante numa área restrita (Noubactep et al., 2005; Mellah et al., 2006; John et al., 2010; Fonte: EPA, 2015; Georgi et al., 2015; Ismail et al., 2015; Lee et al., 2016).

O princípio desta tecnologia tem sido utilizada pela EDM como metodologia auxiliar em diferentes obras, especialmente as que utilizam tratamentos passivos (TP), com a diferença de serem utilizadas acima do subsolo. As mais recorrentes são barite para a precipitação de Ra, o carvão activado para a precipitação de U e, em fase de teste, a utilização de matéria orgânica para a sorção de U.

Fitorremediação

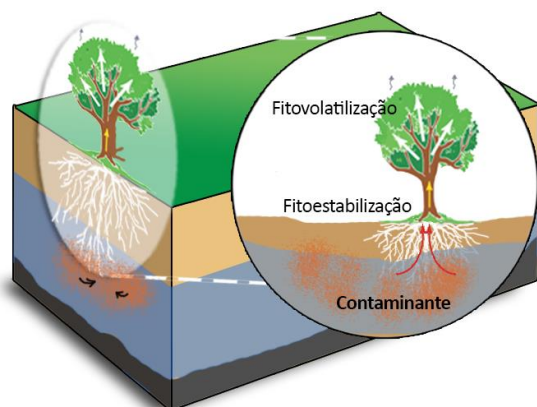


Figura 2.15 Modelo esquemático do processo por tratamento por Fitorremediação

plantas são utilizadas para conter ou imobilizar um contaminante por (a) absorção ou acumulação e/ou (b) adsorção ou precipitação nas raízes. Tem a vantagem de recorrer a processos naturais, sem ser necessária muita mão-de-obra ou equipamentos técnicos. No entanto, é limitada pelas necessidades da planta e, pela toxicidade que concentrações muito elevadas possam representar para as plantas, pelo que é necessário assegurar o fornecimento de nutrientes essenciais para o seu normal crescimento (Gavrilescu et al., 2009; Favas et al., 2013; 2014; EPA, 2015).

A utilização desta técnica nas soluções de remediação da EDM é frequente, nomeadamente, nos TP. A fitoestabilização constitui um elemento bastante importante nos TP, já que se utiliza espécies de plantas capazes de fixar ou acumular U, permitindo a sua imobilização nas bacias do TP.

Confinamento isolante

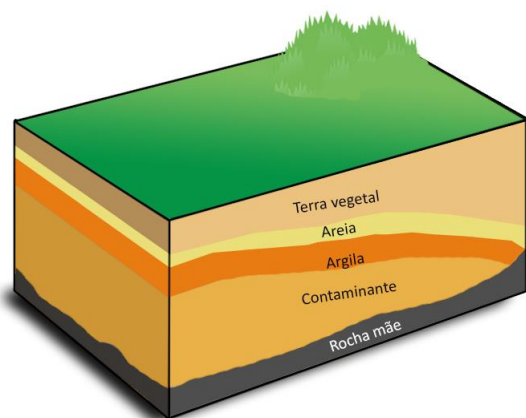


Figura 2.16 Modelo esquemático do processo de tratamento por confinamento isolante (adaptado de E. Carvalho et al., 2016)

com sistemas de canalização da água de precipitação.

Esta solução é usada pela EDM em minas polimetálicas de forma evitar a infiltração da água meteórica e assim reduzir a quantidade de águas ácidas produzidas. Assim como em minas de radionuclídeos com baixos impactos ambientais (Carvalho et al., 2016).

Termo geral usado quando é utilizado um determinado tipo de planta para a decomposição, remoção, controlo ou contenção de contaminantes. Esta técnica pode ser aplicada *in-situ* ou *ex-situ*. As plantas podem armazenar os contaminantes nas raízes, caules ou folhas, podendo também os convertê-los em químicos menos tóxicos nas raízes ou volatilizá-los e libertá-los para a atmosfera (Figura 2.15) (Fonte: EPA, 2015). Vários mecanismos podem ser considerados, destes; a **Fitoestabilização** (técnica utilizada no caso de estudo deste trabalho), onde as

É uma técnica *in-situ*, onde é usada uma cobertura por cima da área contaminada destinada a isolar os contaminantes do contacto com águas superficiais e prevenir a sua dispersão, não destruindo os contaminantes (Figura 2.16).

Nesta técnica é usada uma camada de material fino (argiloso) promovendo o isolamento do contaminante. Por cima desta, uma camada de areia é colocada de forma a encaminhar águas superficiais para fora do sistema. No topo é colocada uma camada de terra vegetal, onde se promove a plantação de espécies autóctones,

Célula de confinamento técnico

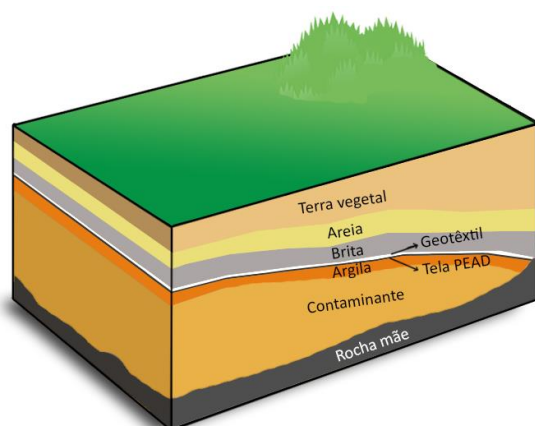


Figura 2.17 Modelo esquemático de uma célula de confinamento técnico.

É uma técnica multi-camada, desenvolvida pela EDM para utilização em áreas uraníferas, que pode ser utilizada *in-situ* ou *ex-situ*, onde são usadas várias coberturas por cima da área contaminada adaptadas de forma a conter, isolar e prevenir a dispersão dos vários contaminantes (Figura 2.17). Tal como a técnica anterior, esta possui estruturas drenantes que impedem o contacto de águas superficiais, canalizando-as para fora do sistema, assim como sistemas drenantes em profundidade para a canalização do efluente produzido nas células para as ETAMs.

O sistema de camadas de argila, geotêxtil e tela PEAD (Poliuretano) têm como função o confinamento do material contaminante impedindo a dispersão, assim como mitigação dos impactos radiológicos provenientes destes. O sistema possui ainda sondas de monitorização em tempo real das condições em cada um dos níveis das camadas, por exemplo do nível de Radão em cada nível (Carvalho et al., 2016).

Biorremediação

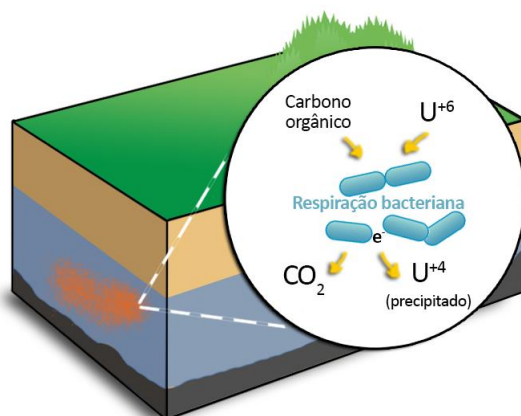


Figura 2.18 Modelo esquemático do processo de tratamento por remediação anaeróbica (adaptado de Gavrilesco et al., 2009).

Termo geral usado quando são utilizados microrganismos para degradar ou conter contaminantes (Figura 2.18).

Existem várias sub-técnicas no entanto a mais relevante para o caso em estudo é a definida por Gavrilesco et al., (2009) como **Bio-mineralização**. Nesta técnica é usada a respiração bacteriana para reduzir o U^{+6} dissolvido na água para U^{+4} , forçando a sua precipitação. De forma muito simplificada, a oxidação de carbono orgânico induz o aumento de bicarbonatos (HCO_3^-) e a formação de complexos entre o HCO_3^- e o ião uranilo (UO_2^{2+}).

As vantagens desta técnica são a utilização de processos naturais e o seu baixo custo de operação e manutenção. Por outro lado, os sistemas microbióticos são normalmente bastante complexos, de difícil aplicação e controlo de modo estruturado. Existem várias experiências piloto que revelam a possibilidade do seu uso. (Francis, 1998; Gavrilesco et al., 2009; Chung et al., 2014)

É provável a existência de colónias de bactérias nos TP usados pela EDM, que poderão a desempenhar papel, no entanto, estudos adicionais são necessários para confirmar essa hipótese.

2.4.4 Levantamento de soluções de reabilitação usadas pela EDM

Em conclusão, ao longo dos anos a EDM efectuou vários trabalhos de recuperação de áreas mineiras, partindo de um inventário prévio de todas as áreas mineiras degradadas (Figura 2.19), com o foco principal nas minas que representavam um maior impacto ambiental, em que as minas de radionuclídeos foram consideradas prioritárias (Carvalho et al., 2016). As referências das minas correspondentes aos números encontram-se no Anexo 1.

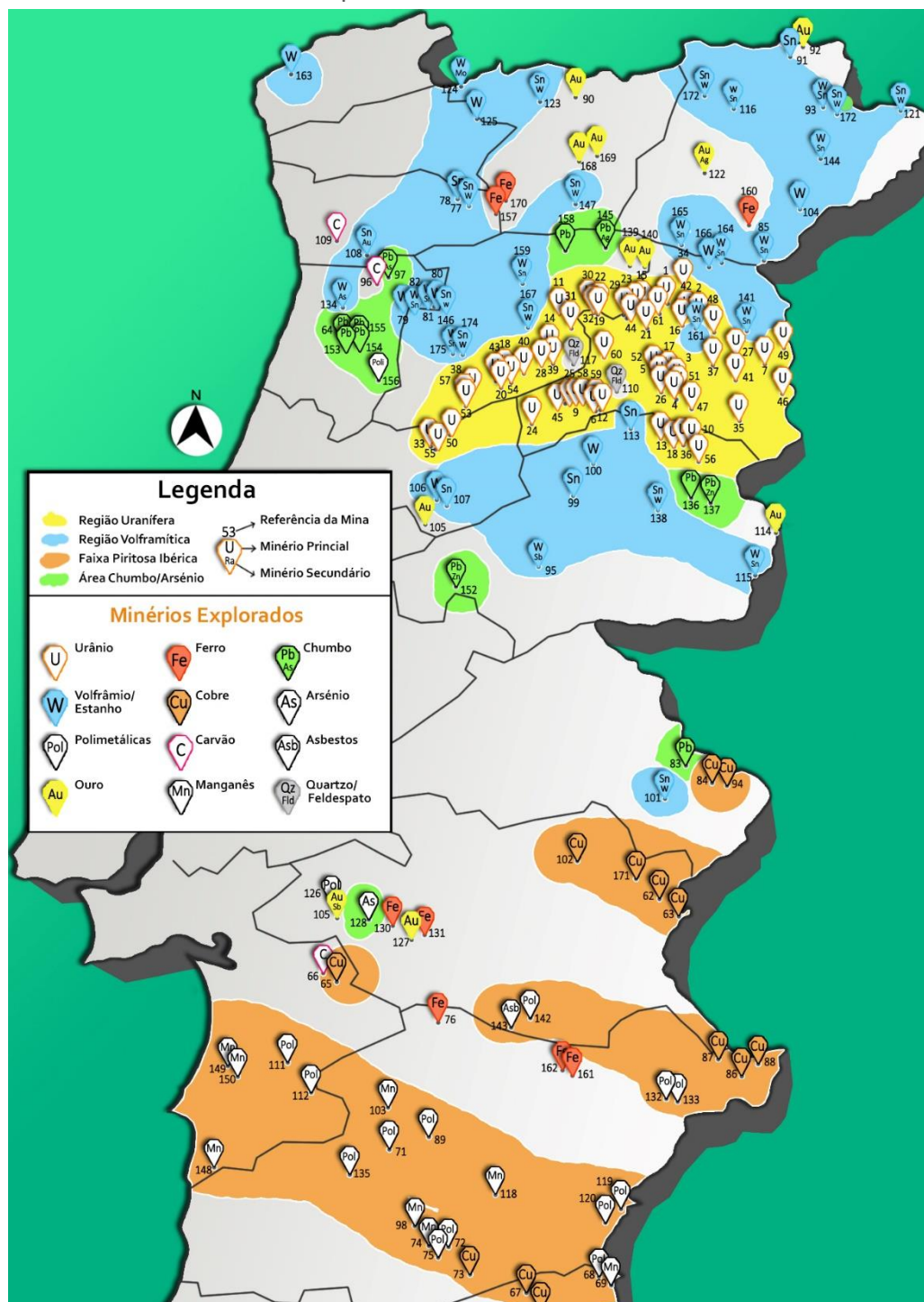


Figura 2.19 Localização e inventário das 175 minas degradadas do país



Na Figura 2.20 apresentam-se as áreas mineiras intervencionadas pela EDM. Até à data de realização deste trabalho (2016), foram concluídos 95 trabalhos de recuperação ambiental (34 minas de minérios radioactivos), dos quais 10 encontram-se em fase de execução (6 minas de radioactivos), 50 encontram-se em planeamento e 20 ainda sem plano de intervenção, perfazendo um total de 175 áreas mineiras (Fonte: EDM, 2016).

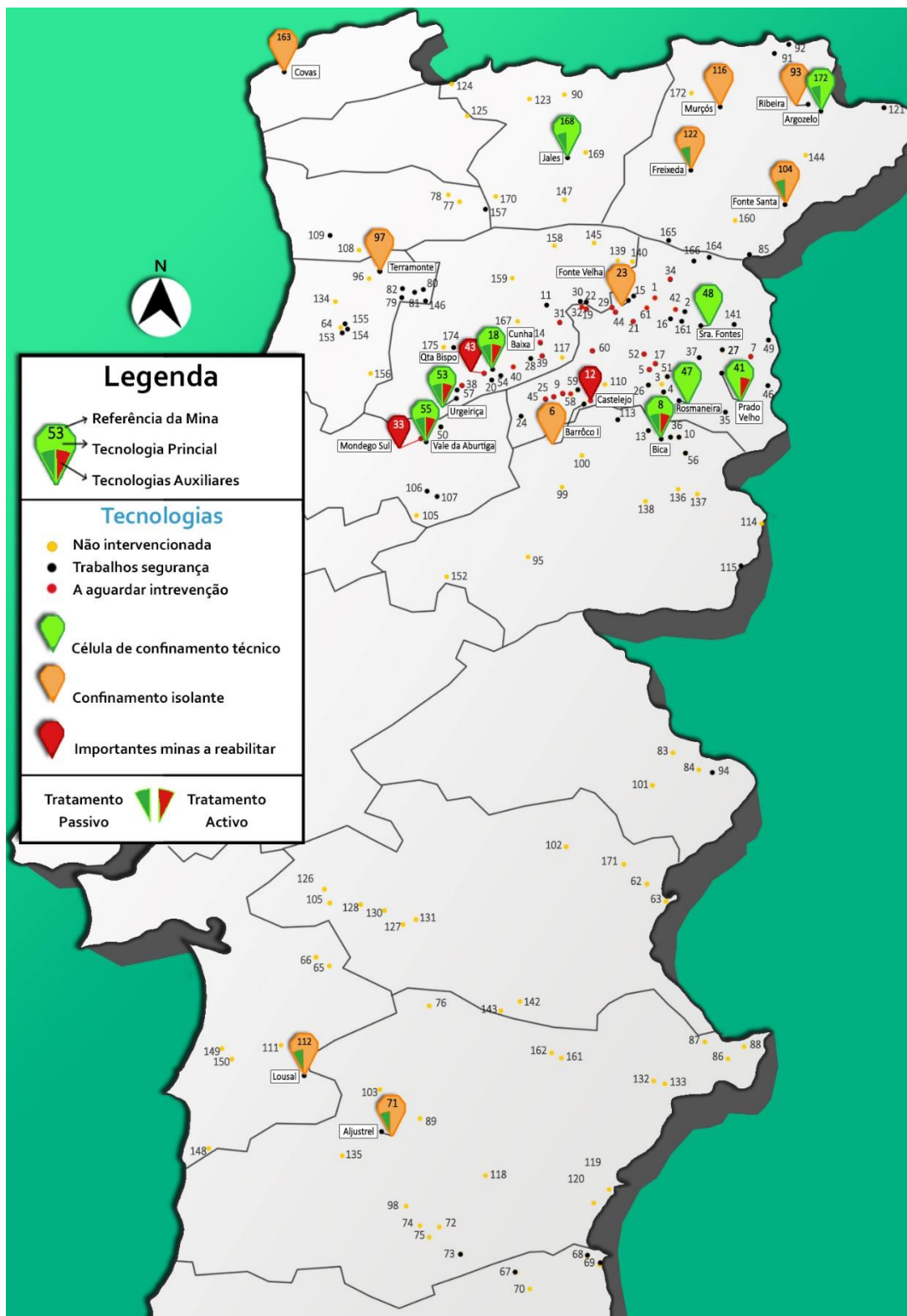


Figura 2.20 Medidas de reabilitação empregues pela EDM nas minas degradadas

Das áreas mineiras não uraníferas podem-se destacar com maior importância a recuperação feita em Aljustrel, Lousal, Covas, Terramonte, Argozelo e Jales, minas com grandes impactos fora da área uranífera. As técnicas mais usadas nestas áreas intervencionadas foram a conversão dos locais em células de confinamento técnico e/ou confinamento isolante para conter materiais contaminantes. Em muitas dessas áreas foram ainda construídos sistemas de fitorremediação na forma de TP, com vista ao tratamento das águas e lixiviados provenientes das galerias ou escombres (Fonte: EDM, 2016).

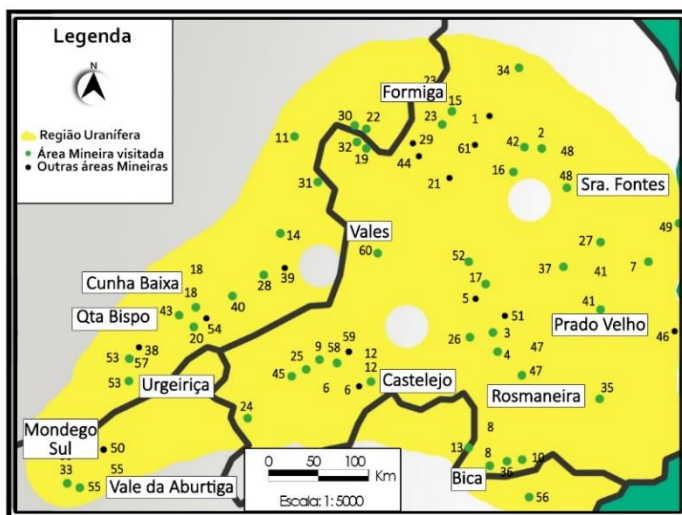


Figura 2.21 - Localização das minas uraníferas degradadas e as visitadas durante o estágio

A região uranífera portuguesa, que conta com 61 áreas mineiras (Figura 2.21), algumas foram sujeitas a várias fases de reabilitação (Figura 2.22). A título de exemplo, a área da Urgeiriça vai na sua quarta e última fase de recuperação ambiental. No futuro próximo irá iniciar-se a reabilitação da área do Castelejo, ficando apenas a área mineira da Quinta do Bispo e Mondego Sul, das áreas mineiras com maior importância por reabilitar, e ainda outras áreas mineiras com menor dimensão. A conclusão da

recuperação ambiental de toda a área é estima para 2020, contudo, o trabalho de monitorização destas áreas terá de ser efectuado ao longo de várias décadas (Carvalho et al., 2016).

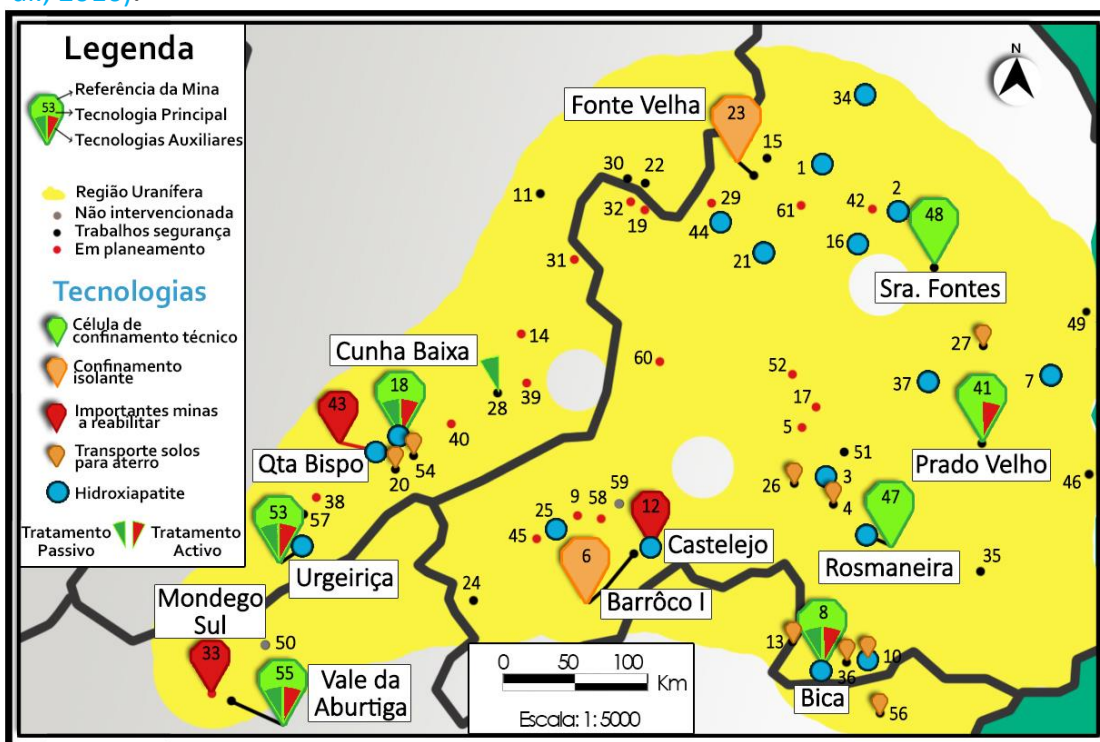


Figura 2.22 Medidas de reabilitação empregues pela EDM nas minas uraníferas degradadas.

3 Enquadramento da área em estudo

3.1 Enquadramento geográfico e geomorfológico

A mina da Urgeiriça está localizada na freguesia de Canas de Senhorim no extremo sudoeste do concelho de Nelas, situado a cerca de 20 km da capital de distrito, Viseu (Figura 3.1). A área de estudo está inserida na carta topográfica N°200 do Instituto Geográfico do Exército (escala 1:25000) e na carta geológica 17-B Santa Comba-Dão (escala 1:50000).

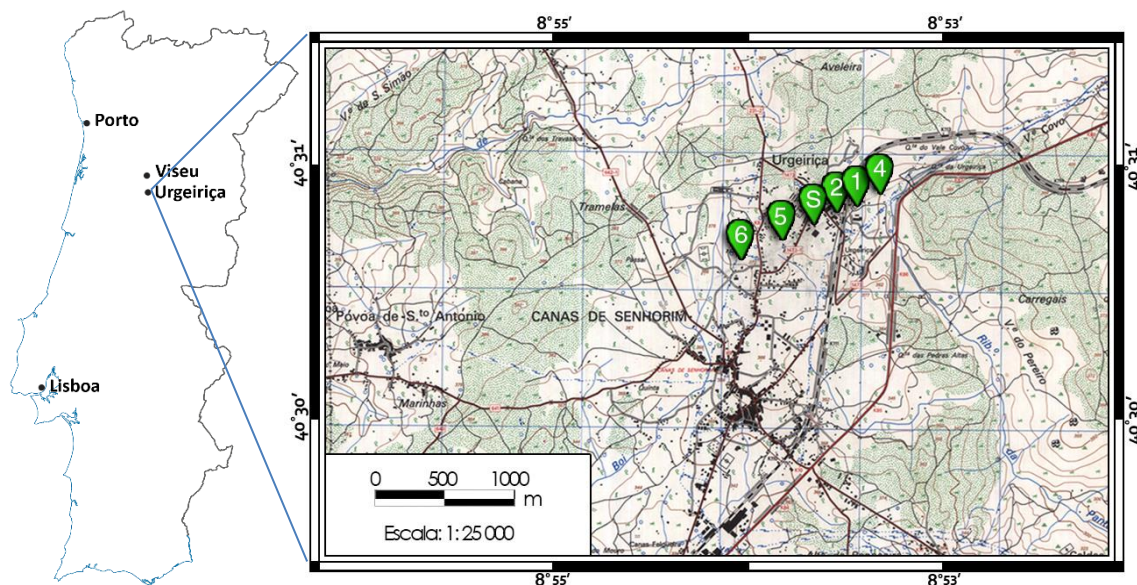


Figura 3.1 Localização da Urgeiriça no mapa de Portugal e respectiva carta topográfica da área, com a localização dos poços da mina assinalados. Coordenadas da área em estudo são 403052N 75326E (Datum WGS84) (Carta militar de Portugal N°200, 1992)

A geomorfologia da área é caracterizada por relevos suaves, com o ponto mais elevado situado a 400 m e o mais baixo na ribeira da Pantanha a 340 m. A área de estudo pertence ao planalto ibérico, estável tectonicamente. Hidrologicamente, a zona é delimitada por duas ribeiras, ambas pertencentes à bacia hidrográfica do Mondego, ribeiras essas que apresentam um padrão dendrítico e cujos leitos constituem as maiores depressões no terreno, sendo a de maior importância a ribeira da Patanha. De acordo com os Censos de 2001, o concelho tem uma população de 3500 pessoas, representando uma densidade populacional de 136 pessoas/km². A área de estudo é pouco povoada, correspondendo a uma área suburbana e agrícola da vila de Canas de Senhorim.

O clima é classificado como mediterrânico moderado, do tipo Csb de acordo com a classificação de Köppen. A temperatura média anual é de 14,2 °C e a pluviosidade média anual é de 1114 mm.

O Poço 4 da mina da Urgeiriça, onde incidiu este estudo, está situado a Este do poço principal e a NE das outras estruturas de reabilitação da mina. Encontra-se situado entre a linha de Caminho-de-ferro da Beira Alta e a estrada nacional N234 (Figura 3.1).

3.2 Enquadramento geológico

3.2.1 Geologia regional

A zona de estudo encontra-se localizada no Maciço Hespérico, que resultou da actuação da orogenia Varísca ou Hercínia, onde se deu a colisão dos antigos continentes Gondwana e Laurússia e dos continentes ibéria e armórica, em resultado do fecho dos oceanos Paleotétis e Rheic. Daqui resultou a formação do supercontinente Pangeia e do superoceano Pantalassa.

A orogenia Varísca, datada de 400-250 Ma, corresponde à Meso-Europa de acordo com [Stille \(1924\)](#). Esta orogenia originou uma cadeia montanhosa que ainda pode ser observada na América do Norte, África e Europa. Esta cadeia encontra-se presentemente divididas em diferentes maciços, sendo os mais importantes os Maciços Ibérico, Armoricano, Central Francês, Floresta Negra e da Boémia. Estes maciços foram, posteriormente sujeitos à actuação da orogenia Alpina e estão separados quer por coberturas Meso-Cenozóicas ou pelo Oceânio Atlântico.

A Figura 3.2 apresenta o zonamento da Meso-Europa, correspondente à área Varísca e a localização das áreas uraníferas mais importantes na Europa. Da sua análise verifica-se a existência duma clara correlação entre as rochas de idade hercínica e as jazidas de U mais relevantes no continente Europeu.

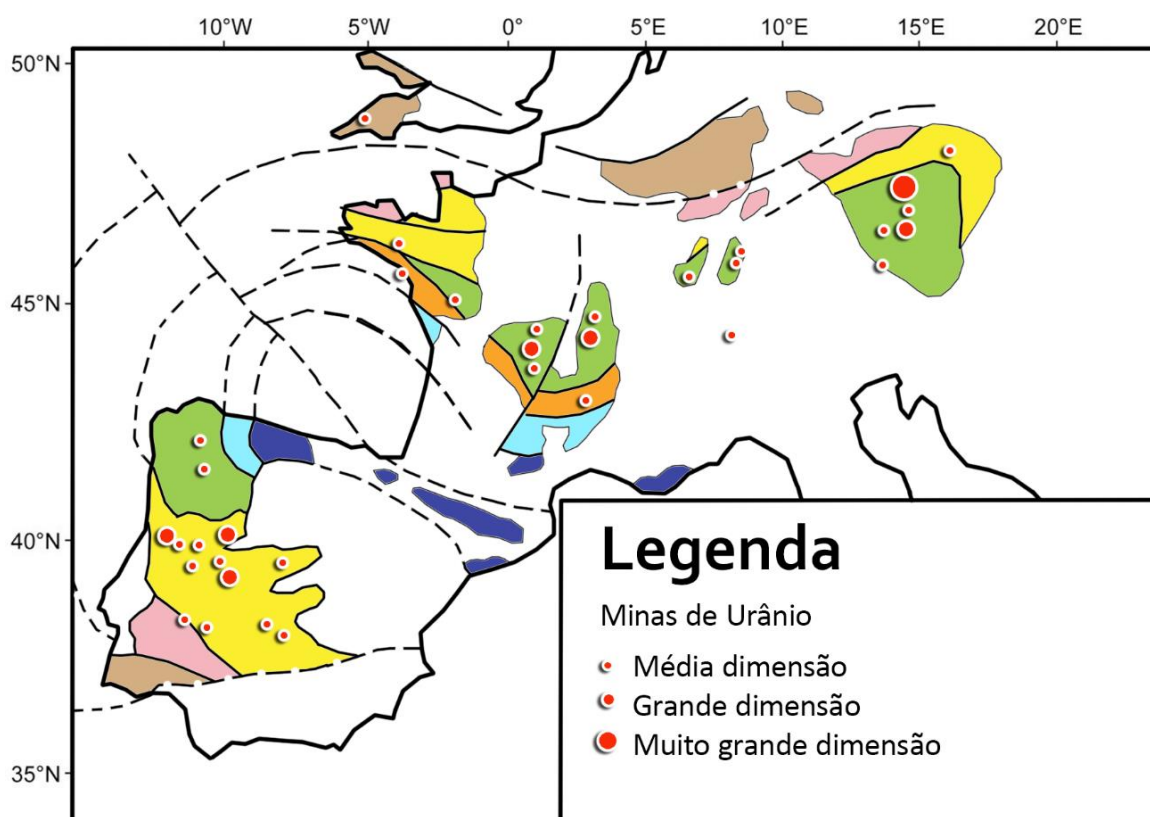


Figura 3.2 Esquema simplificado do zonamento da orogenia Varísca na Europa e a sua relação com a ocorrência das minas de Urânio ([adaptado Ribeiro et al., 1979; Tartèse et al., 2013](#))

Portugal está, do ponto de vista geológico, dividido em três grandes unidades geológicas: as coberturas Mesozóicas, as bacias Cenozóicas e o Maciço Ibérico, este último cobrindo a maior parte do território continental português e onde se encontra a zona de estudo. O Maciço Ibérico ou Hespérico apresenta uma zonalidade, que se divide em seis domínios: a zona Cantábrica, a zona Astúrico-Occidental-Leonesa, a Zona Centro Ibérica, a zona Galiza-Trás-os-Montes, a zona Ossa-Morena e a Zona Sul-Portuguesa (Figura 3.3).

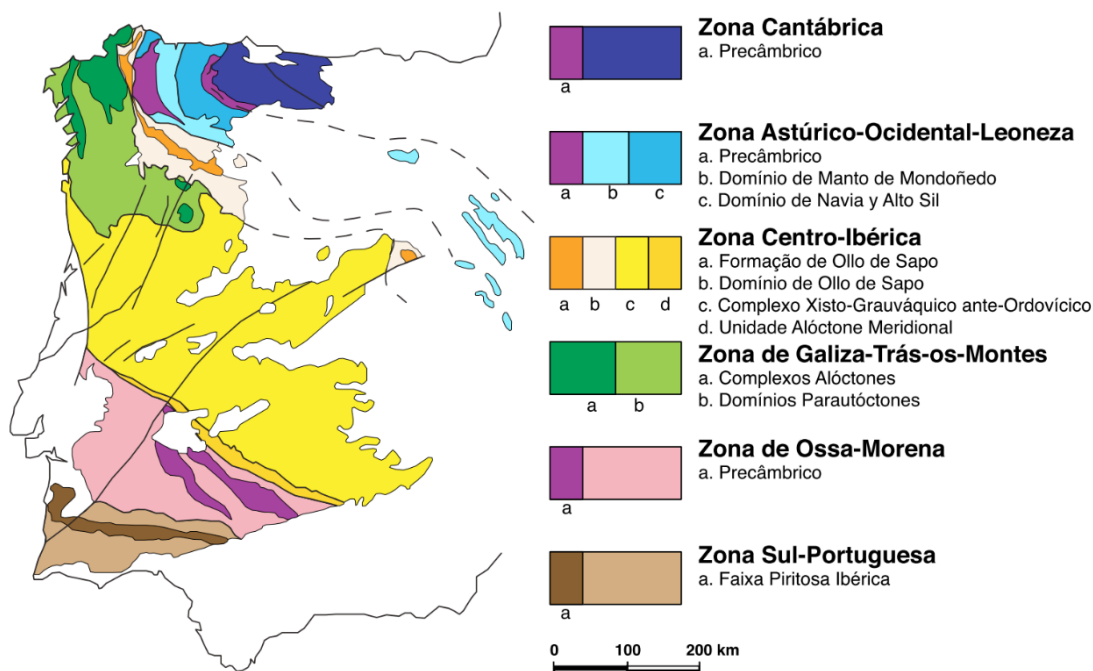


Figura 3.3 Zonamento do Maciço Ibérico (adaptado de Pérez-Estaún et al., 2004)

A Zona Centro-Ibérica, a maior das zonas geotectónicas do Maciço Ibérico, é constituída por um substracto de rochas metassedimentares do Pré-Câmbrio e/ou Câmbrio. É dividida nos Domínios Olho de Sapo e o no Super Grupo Dúrico-Beirão.

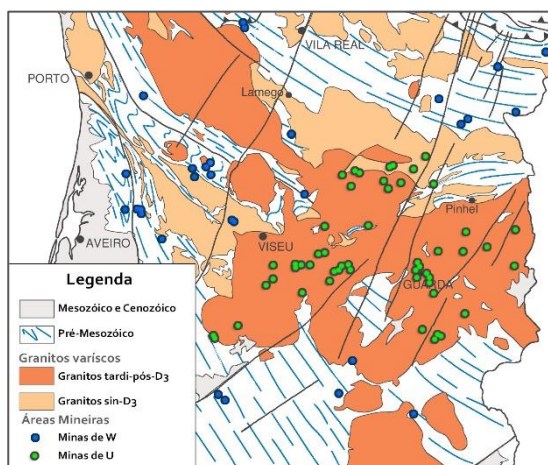


Figura 3.4 Distribuição dos granitoides sin-D3 e tardi-pós-D3 na Zona Centro Ibérica e áreas mineiras de U e W (adaptado de Azevedo et al., 2005)

A actividade magmática ligada à orogenia hercínica é dominada por plutonismo granítico e, em alguns casos, de afloramentos básicos. De acordo com Azevedo et al. (2005) a instalação de granitos hercínios está relacionada com a 3ª fase de deformação hercínica (D3), levando a considerar duas grandes categorias de granitos (Figura 3.4): **Granitos sin-D3**, onde predominam granitos peraluminosos de duas micas, granitos do tipo-S gerados a partir da crosta continental; **Granitos tardi-pós-D3** onde predominam intrusões de granodioritos a granitos biotíticos de origem mais profunda (crosta inferior e magmas do manto).

Estes últimos aparentam ter uma correlação espacial com a ocorrência de áreas mineiras de U, assinaladas na Figura 3.4 a verde.



Zonas mineralogénicas

Portugal foi dividido em diferentes regiões mineralogénicas (Thadeu, 1965), distinguindo-se três de principal importância: a Volframo-Estanífera, a Uranífera e a Faixa Piritosa Ibérica (Tabela 3.1). Dentro da região Setentrional existe a sub-província uranífera a qual era frequentemente dividida espacialmente em 3 áreas: a do Douro, a do Alto Alentejo e a das Beiras, sendo esta última a mais importante tanto em número de minas como em volume explorado em Portugal.

Tabela 3.1 Zonas e sub-regiões metalogénicas em Portugal (adaptado de Thadeu, 1965)

Regiões			Minerais	Geotectónicas	Idades
Província Hespérica	Setentrional	Volframo-Estanífera	W, Sn, Au, Fe, Carvão, Be, Mo	Setentrional	Pós-Hercinia
		Uranífera	U		Pós-Estefania
	Central		Fe	Maciço Évora	Ante-Vestefalia
	Meridional		Fe, Cu, Mn	Meridional	Devónico Superior

3.2.2 Geologia local

Os granitos hercínios predominantes na região, são constituídos por um granito de grão médio a grosseiro, porfíritico, de duas micas e constituído por quartzo, oligoclase, ortoclase, moscovite e biotite, por vezes com ocorrência de apatite. A biotite apresenta-se com bastantes halos pleocróicos e os feldspatos encontram-se frequentemente caulinizados.

De acordo com a informação existente (Relatório interno CPR), podemos resumir a história da tectónica dominante da área de estudo em:

1. Movimentos hercínios;
2. Instalação do granito de grão grosseiro;
3. Instalação do microgranito com turmalina;
4. Instalação dos corpos aplito-pegmatíticos;
5. Última fase de movimentos dos corpos graníticos com formação de diaclasamento;
6. Elevação da área e remoção das camadas superficiais do xisto;
7. Fracturação regional – movimentos alpinos;
8. Fenómenos de sericitização das fraturas;
9. Deposição de quartzo leitoso;
10. Deposição de jaspe e de minerais de urânio;
11. Movimento nas mesmas fraturas produzindo falhas NE;
12. Fracturação cruzada NW/SE;
13. Erosão das camadas superficiais;
14. Deposição de sedimentos lacustres e aluvionares oligocénicos;
15. Levantamento regional produzindo o vale do Mondego;
16. Erosão até ao nível actual.

A existência de filões é comum na área em estudo, possuindo uma direção média de N60°E. A exploração da área mineira da Urgeiriça esteve relacionada com a mineralização de um destes filões. Esse filão possuía uma direção de N60°-75°E, com uma possança média de 3 a 7 m e uma extensão máxima de 7 km, dos quais cerca de 2 km foram economicamente viáveis (Figura 3.5).

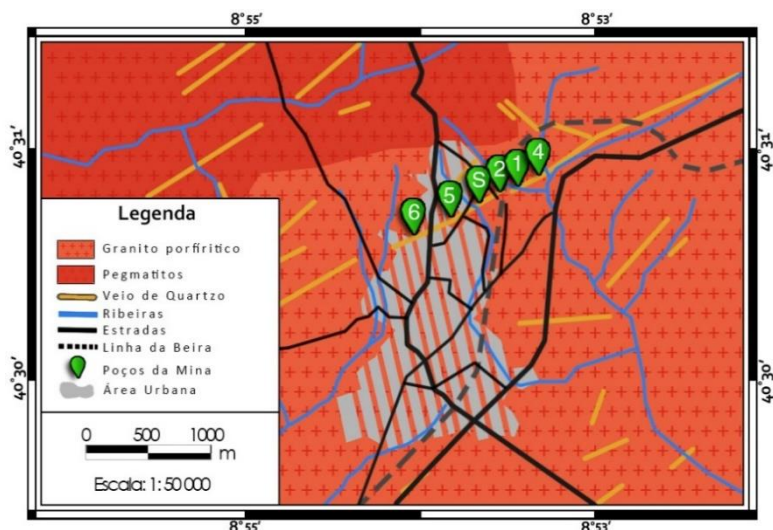


Figura 3.5 Mapa geológico simplificado da antiga área mineira da Urgeiriça (adaptado de Carvalho et al., 1962)

A formação deste filão relaciona-se com inconformidades Varíscas e com os movimentos alpinos que reactivaram falhas e zonas de cisalhamento hercínicas. De acordo com Rich et al. (1977), os fluidos hidrotermais de pressão e temperaturas elevadas foram responsáveis pela dissolução dos constituintes da rocha mãe, aumentando o pH. Este facto, conjugado com a descida posterior da temperatura, diminuiu a solubilidade de minérios de U, alterando o estado de valência de U^{6+} para U^{4+} , que por sua vez levou à precipitação do U nas zonas de fracturação. As mineralizações mais significantes estão exactamente nas zonas mais fracturadas do jazigo (Figura 3.6).

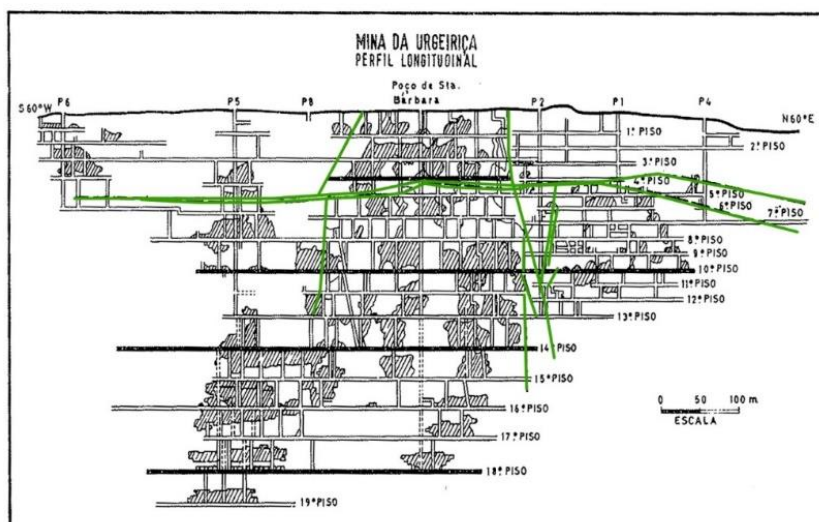


Figura 3.6 Perfil longitudinal da mina da Urgeiriça com o pormenor estrutural das falhas assinaladas a verde (extraído de Portugal, 1971)

A associação mineralógica dos minerais presentes no filão é: pecheblenda microbotrioidal (UO_2), uraninite (UO_2), pirite (FeS_2), marcassite (FeS_2) e jaspe (SiO_2) ou quartzo leitoso (SiO_2) como minerais constituintes da ganga. Esporadicamente ocorre ainda galena (PbS), calcopirite ($CuFeS_2$) e calcite ($CaCO_3$).

A alteração da rocha encaixante é frequente e expressa sob a forma de processos de sericitização, cloritização, hematização, jasperização e caulínização (Portugal, 1971).



A sequência paragenética do jazigo ([Relatório Interno CPR](#)) é a seguinte:

- Quartzo leitoso e sericitização das brechas;
- Jaspe;
- Pirite / Marcassite + Fluorite + Blenda + Galena;
- Fracturação;
- Quartzo microcristalino + Uraninite;
- Pirite + Calcopirite;
- Pirite + Quartzo + Uraninite;
- Caulinização e carbonatização das brechas.

3.3 Histórico da área mineira

3.3.1 Exploração da Mina

Em 1906 foi descoberto o primeiro jazigo urano-radífero em Portugal, onde posteriormente, três anos depois em 1909, foi aberta a primeira concessão de mina, a mina da Rosmaneira.

A mina da Urgeiriça iniciou a sua laboração em 1913, na concessão à Companhia Portuguesa de *Radium* (CPR), cujo nome revela claramente o foco inicial da empresa, ou seja, produção de sais de Ra, cujo preço nos mercados mundiais atingia valores bastante elevados. O Ra era visto pela sociedade de então como um mineral milagroso, prometendo a solução de várias doenças. Foi apenas após a Segunda Grande Guerra, em 1944, que outra fase de exploração era iniciada, com a produção exclusiva de U.

Esta mina esteve sujeita à administração de várias entidades públicas e privadas ao longo dos anos, começando com a CPR (*Companhia Portuguesa de Radium*), passando, em 1954 pela JEN (*Junta de Energia Nuclear*), acabando por ficar, em 1977, sob a alçada da ENU (*Empresa Nacional de Urânio*) que depois veio a ser integrada na EDM (*Empresa de Desenvolvimento Mineiro*) ([ENU, 1984](#)).

Tabela 3.2 Fases de Tratamento ao Minério

Fases de tratamento do minério
Fragmentação
Moagem – Lamas
Lixiviação ácida móvel (H_2SO_4)
Filtração - Decantação separação das fases
Extração solvente (Na_2SO_4)
Solução salina ($NaCl$)
Reactor de precipitação (NH_4SO_4)
Filtração
Secagem
Empacotamento do “yellow cake”

O método de desmonte era feito em pisos horizontais ascendentes com entivação de madeira e enchimento hidráulico com material pobre em U e por minerais ganga. O tratamento dado ao minério na fase de exploração clássica da mina para extracção do U está descrito na Tabela 3.2. Posteriormente passou-se a usar lixiviação *in-situ* em várias das minas.

Em 1951, é construída a Oficina de Tratamento Químico (OTQ) que servia também como um armazém e central de tratamento do minério uranífero da região centro. Esta região, onde estavam concentradas as explorações de U, com uma área de influência desde o Douro até Castelo Branco e da Guarda até Coimbra, passou a ser designada como a região uranífera da Urgeiriça. Para a Urgeiriça eram

encaminhados os minérios de U para serem processados que, em 1960, já contava com 100 jazidas, a grande maioria de pequena dimensão (61 das quais consideradas minas).

Em 1967, a mina da Urgeiriça possuía 19 pisos e atingia uma profundidade de cerca de 500 m e uma extensão de um 1 km à superfície. Nesse ano foram efectuadas sondagens no piso 19 que não revelaram teores significativos de U, levando então a que a exploração clássica da mina fosse terminada alguns anos mais tarde (1971). A partir desse ano iniciou-se a recuperação de material de enchimento com teores de corte inferior (Cordeiro et al., 1983).



Figura 3.7 Evolução de teores do ensaio piloto da lixiviação *in-situ* (extraído de Portugal, 1971)

primeiros 4 pisos da mina. Na Figura 3.7, podem-se observar os dados desse ensaio piloto, onde se conclui que a técnica era eficaz. Nos últimos três meses existiu uma diminuição dos teores devido à diluição da água meteórica, à diminuição das reservas lixiviáveis, à existência de caminhos preferenciais da água e ao encravamento e/ou entupimento de alguns dos furos usados para bombagem do licor (Cordeiro et al., 1983).

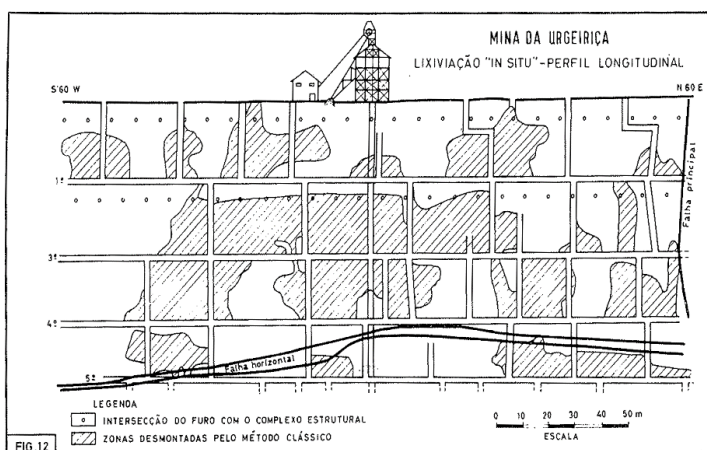


Figura 3.8 Perfil longitudinal do esquema de lixiviação *in-situ* nos quatro primeiros pisos da mina da Urgeiriça (extraído de Portugal, 1971)

existente OTQ, teve de ser construída uma estação de troca iónica para esta nova fase da mina. (Portugal, 1971; Cordeiro et al., 1983)

Em 1969, começa a primeira fase de lixiviação *in-situ*, designada por estática, com o objectivo de recuperar teores de U de um modo não convencional, usando ácido sulfúrico que era facilmente obtido a partir de outras minas em laboração em Portugal na altura.

O método foi testado em pequena escala em 1958, mas foi em 1969 que foi tentado a uma maior escala usando os

Para a lixiviação *in-situ* foram construídos furos com um espaçamento regular desde a superfície até ao nível em questão, que eram usados para a injeção do ácido (Figura 3.8). Foi aproveitado o facto de ali existir uma falha horizontal que ajudava a canalizar os efluentes para uma estação de recolha que os bombeava para a superfície para serem tratados. Como o caudal do efluente era bastante elevado para ser comportado pela



3.3.2 Reabilitação ambiental

A laboração na mina terminou em 1991, devido aos baixos preços do minério de U, aos baixos teores de U na mina, à subida de preço da mão-de-obra e a preocupações ambientais. Após terminada a exploração, foi realizada a bombagem das águas mineiras e o seu tratamento era efectuado na ETAM existente. Em 2001 inicia-se o processo de reabilitação ambiental da mina em 2001, com a interrupção controlada da bombagem da água da mina, tendo como consequência a subida gradual do nível freático, que foi monitorizada ao longo do processo, subindo desde -80m, em 2001, até à sua estabilização nos -8m, em 2005 (Fonte: EDM, 2016).

De 2006 a 2008 foram retirados os materiais da escombreira de Santa Bárbara entre outros e colocados na Barragem Velha. No local foi construído uma Célula de confinamento técnico com um sistema inovador de cobertura multicamada e monitorização de radão em tempo real. Em 2012 uma célula de confinamento semelhante foi construída na Barragem Nova, assim como foram construídas as infraestruturas do Tratamento Passivo do Poço 4.

Está prevista para 2016 a implementação da última fase de remediação na Urgeiriça, com a reabilitação de antigos edifícios da mina e a reorganização da zona industrial para futuro uso, no âmbito desta última fase será construída uma nova ETAM na Urgeiriça (Fonte: EDM, 2016).

Na Tabela 3.3 apresentam-se as datas dos eventos mais importantes relativos ao período de exploração e de remediação da mina da Urgeiriça.

Tabela 3.3 Resenha histórica dos momentos mais importantes da mina da Urgeiriça (ENU, 1984; Pinto, 2015)

Exploração	1906	Descoberta do 1º jazigo de Urânio em Portugal
	1909	Concessão da 1ª mina de U – Rosmaneira
	1913	Abertura da mina da Urgeiriça (rádio) - CPR
	1944	Reconversão de Ra para U na Urgeiriça
	1949	CPR – Pesquisa e reconhecimento de 73 concessões e 11 registos
	1951	Construção da OTQ na Urgeiriça (125t/ano)
	1954	Criada a JEN para substituir a CPR (1962)
	1960	Reconhecimento de 100 ocorrências de jazigos de Urânio
	1967	Início da remoção do enchimento com baixos teores
	1969	Lixiviação <i>in situ</i> (estática) - 1ª Fase (até ao 4º piso)
	1971	Fim da exploração pelo método clássico nível 19º
	1971	Lixiviação <i>in situ</i> (estática) - 2ª Fase (Geral)
	1977	Criação da ENU
	1991	Fecho da Mina
Reabilitação	2001	Paragem da bombagem da água nos pisos da mina
	2003	Exsurgência do Poço 4 (A1)
	2006	Primeira fase de reabilitação ambiental: Construção da Barragem Velha
	2012	Terceira fase de reabilitação ambiental: Construção da Barragem Nova
	2012	Tratamento Passivo - Trajecto 1
	2012	2ª Exsurgência do Poço 4 (B1)
	2013	Tratamento Passivo - Trajecto 2
	2016	Quarta fase de reabilitação ambiental: Construção da nova ETAM, limpeza de lamas e
	2016	descontaminação da Zona industrial (OTQ e outros edifícios próximos)

Tratamento activo

Na ETAM da Urgeiriça são tratados efluentes provenientes de vários sistemas de drenagem e colecta de águas contaminadas, Barragem Velha e Nova. Para tal, são utilizados reactores químicos para optimização e controlo de doseamento de reagentes. No 1º tanque é adicionado ao efluente cal e cloreto de bário (BaCl_2), ao mesmo tempo que é agitada a mistura. O efluente é então direccionado para o 2º tanque, onde é agitado e enviado para o 3º tanque onde também é agitado (Figura 3.9).

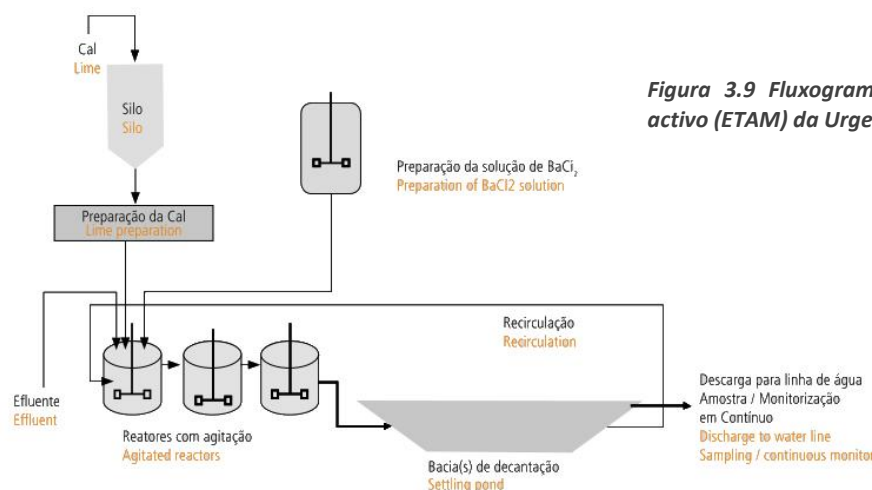


Figura 3.9 Fluxograma ilustrativo do tratamento activo (ETAM) da Urgeiriça (Extraído de EDM, 2011)

Os parâmetros físico-químicos são controlados no primeiro e último tanques, designadamente, a condutividade e o pH. O efluente é conduzido posteriormente para duas bacias de decantação, onde ocorre a precipitação de metais, entre os quais o U. No final do trajecto procede-se ao controlo da qualidade do efluente que é descarregado na Ribeira da Pantanha. Caso o efluente não cumpra os parâmetros de qualidade requeridos, um sistema de segurança canaliza novamente o efluente para a ETAM para um novo tratamento. Caso o efluente cumpra as normas de qualidade este é lançado na Ribeira da Patanha (EDM, 2011).

Tratamento passivo

Na sequência do surgimento da exsurgência no Poço 4, a EDM testou um sistema inovador em Portugal para o tratamento de efluentes de galerias de mina (um TP) que conjuga várias técnicas. Nesta fase piloto (Figura 3.10) testou-se a contribuição do tempo de retenção, da oxigenação da água e da influência de uma camada de barite na precipitação de radionuclídeos (Ra e U). Após a obtenção de resultados satisfatórios, construiu-se o Sistema Passivo do Poço 4 (TPP4) na Urgeiriça, cujo estudo será objecto de uma análise mais detalhada neste trabalho (Pinto, 2015; Pinto et al., 2016).



Figura 3.10 Tratamento piloto do Sistema Passivo do Poço 4 (Pinto et al., 2016)



4 Acções desenvolvidas no âmbito do estágio

O estagiário obteve formação por parte da EDM em relação aos condições de segurança e procedimentos a adoptar em cada uma das responsabilidades que lhe foram incumbidas, e como é procedimento na EDM, o estagiário usou um dosímetro pessoal durante o período.

4.1 Arquivo

Esta primeira fase consistiu no arquivo, processamento, digitalização e catalogação do espólio existente nas instalações da mina da Urgeiriça. No início do estágio, e considerando as duas primeiras semanas de digitalização e catalogação, definiu-se um valor mínimo semanal de cartas a digitalizar de forma a conseguir-se compatibilizar esta actividade com as outras demais responsabilidades do estágio. Assim, definiu-se o valor de 100 digitalizações por semana para as 23 semanas (2300 cartas a digitalizar). Embora o tempo de digitalização de uma carta A5 seja sensivelmente menor que uma carta A0 este foi o indicador mais apropriado para medir a evolução desta actividade.

Usando a listagem das minas da EDM, catalogou-se um total de 4300 cartas no final do estágio, correspondendo à concretização de 130% do objectivo inicialmente definido (Anexo 2). Numa estimativa efectuada pelo estagiário, o restante número de cartas por processar situa-se na ordem das 24000 cartas, considerando um tempo médio de 100s por carta e um tempo médio diário de 7h, corresponde a 15 semanas de trabalho efectivo, ou sensivelmente 4 meses. A Figura 4.1 ilustra a sala de arquivo antes e após o término do estágio.

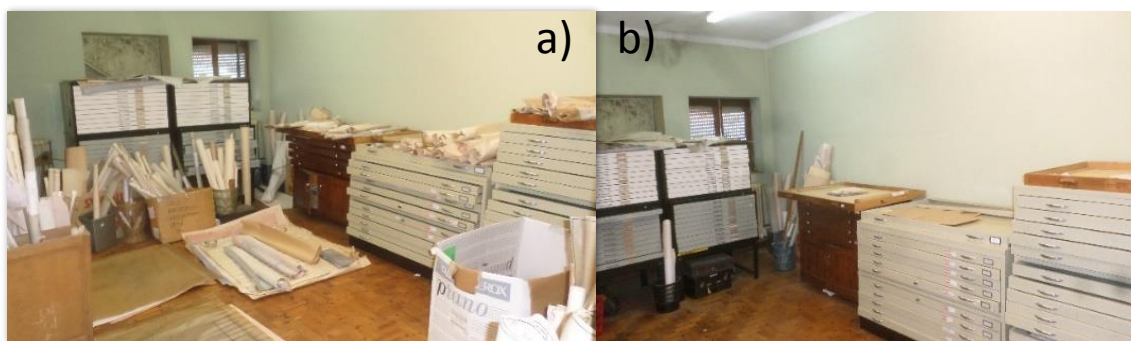


Figura 4.1 Fotos ilustrando o aspecto da sala de digitalização a) antes e b) depois do término do estágio

4.2 Acompanhamento de obra

Durante o período de estágio houve a oportunidade do estagiário acompanhar várias obras de reabilitação em diferentes fases de operação (Tabela 4.1), desde o planeamento até às fases finais de entrega de obra e monitorização pós-obra.

Tabela 4.1 Fases das obras de reabilitação ambiental acompanhadas

Fases	Planeamento	Concurso	Início de obra	Em execução	Final de obra	Entrega
Áreas Mineiras	Castelejo	OTQ			Prado velho	Sra. Fontes
			ETAM	ETAM		
			Cunha Baixa	Cunha Baixa	Cunha Baixa	
			Vale d'Abrutiga	Vale d'Abrutiga	Vale d'Abrutiga	

As obras acompanhadas com maior proximidade foram a construção das novas instalações da ETAM da Urgeiriça, o alargamento do Tratamento Passivo da Cunha Baixa (TP3) e a construção do Tratamento Passivo do Vale da Abrutiga. O estagiário participou nas reuniões de obra, visitas à obra e nas respectivas vistorias. O estagiário obteve também experiência sobre os procedimentos e métodos habituais de concursos públicos e na organização de empreitadas desta natureza.

4.2.1 Nova ETAM da Urgeiriça e limpeza de lamas

O estagiário teve a oportunidade de acompanhar a quarta fase de recuperação ambiental da área mineira da Urgeiriça, com a construção da Estação de Tratamento de Águas Mineiras (ETAM) e limpeza das lamas radioactivas nas bacias de decantação. Acompanhou também a preparação do concurso público da empreitada de descontaminação da antiga OTQ e restantes edifícios do perímetro mineiro da Urgeiriça.

Na Figura 4.2, apresentam-se as diferentes fases da construção da ETAM, desde o desmatamento do terreno, escavação para as fundações do edifício e a construção inicial do edifício que deverá estar concluída no último trimestre de 2016.



Figura 4.2 Construção da nova ETAM da Urgeiriça. a) Desmatamento do terreno; b) Escavação; c) Colocação da laje; d) estado actual em Julho de 2016

A Figura 4.3 apresenta a situação inicial da bacia 1 e o seu estado em Julho de 2016, no término do estágio, relativa à limpeza das duas bacias de decantação da actual ETAM.

Funcionando o processo de tratamento em sequência, este teve de ser interrompido, sendo os efluentes diretamente bombeados para a bacia 2. Foi ainda criada uma bacia provisória para receber as lamas bombeadas da bacia 1 a ser limpa. Este procedimento será posteriormente repetido aquando da intervenção na bacia 2.

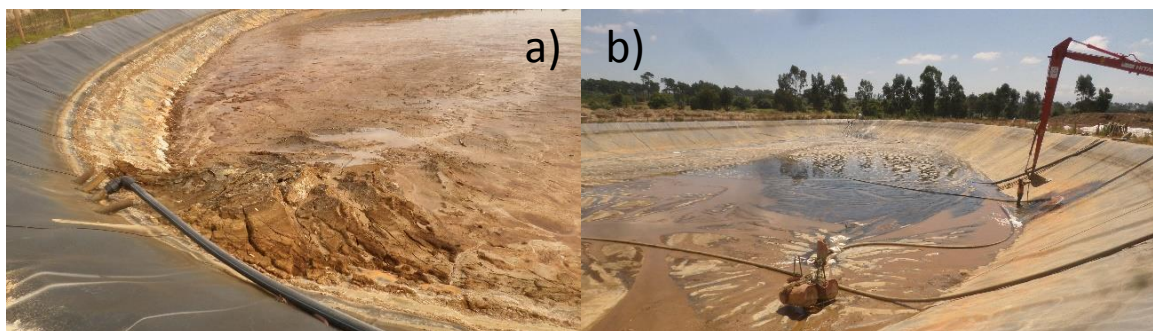


Figura 4.3 Fotos ilustrando a limpeza de lamas das bacias de decantação da ETAM. a) Situação inicial; b) situação em Julho de 2016 com a bombagem de lamas a ser retirada para limpeza da bacia

4.2.2 Bacias de decantação da Cunha Baixa

O Projecto do Tratamento Passivo nº3 da Cunha Baixa, construído com o objectivo de melhorar o desempenho do actual TP através do aumento do tempo de residência dos efluentes mineiros, com a construção e adaptação de um sistema composto por 13 bacias e tanques de betão.

A Figura 4.4 ilustra a evolução das obras em três bacias do T.P., mostrando o aspecto da situação inicial, a modelação das bacias, a colocação da tela e a situação final com a colocação das ilhas flutuantes de macrófitas e da caixa de matéria orgânica.

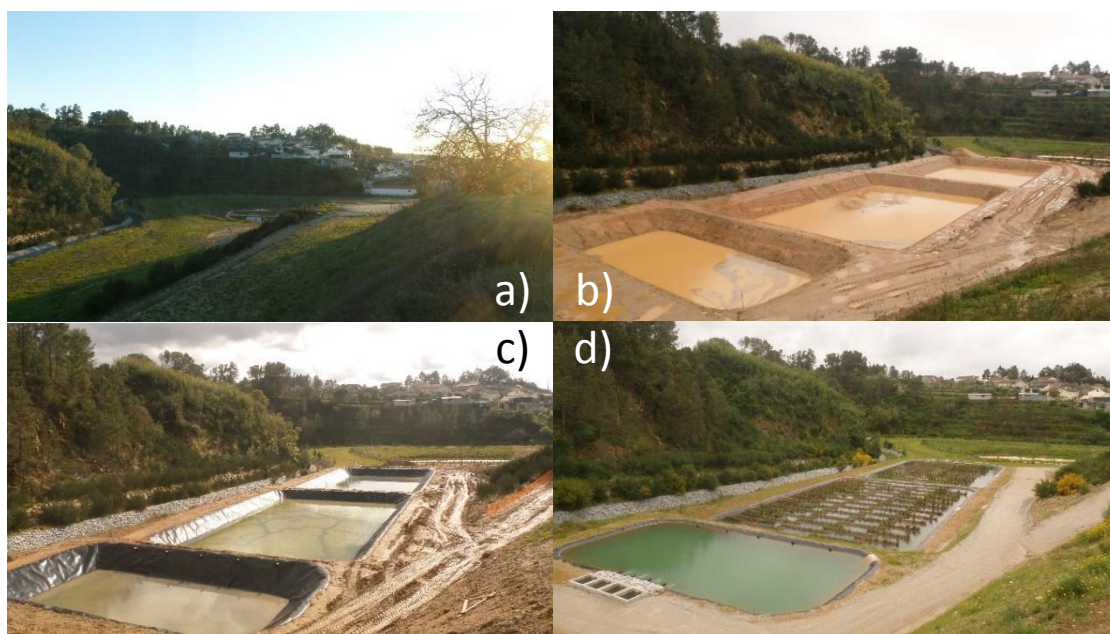


Figura 4.4 Fases de construção do sistema passivo 3 da Cunha Baixa. A) Situação inicial; b) modelação das bacias no terreno; c) colocação da tela impermeabilizante; d) situação final com a colocação das ilhas flutuantes de macrófitas e das caixas de matéria orgânica

As 13 bacias ou tanques de betão podem ser divididos em quatro secções essenciais: (a) uma primeira secção (WCP 1-3) de precipitação de Fe e Mn; (b) a segunda secção (WCP 4-8) correspondendo a bacias com ilhas flutuantes de macrófitas; (c) uma terceira secção (WCP 9-10) com brita calcária actuando como uma barreira reactiva permeável (PRB); (d) e uma última secção (WCP 11-13) com três PRB, com calcário, barite e carvão activado em sequência.

Este TP introduziu uma visão inovadora nas tecnologias de reabilitação ambiental usadas em radionuclídeos em Portugal, que se concretizou com a inclusão de caixas metálicas com a introdução de matéria orgânica no percurso intermédio do sistema (entre o WCP3 e WCP4 – Figura 4.4d), funcionando como uma “Barreira Reactiva Permeável”.

Nesta obra o estagiário pôde acompanhar as diferentes fases de construção de um sistema passivo, desde a adjudicação da mesma ao empreiteiro, assistindo às reuniões de obra entre os donos de obra (EDM) e o empreiteiro, acompanhando a evolução dos trabalhos e da gestão que era feita à mesma. Assim como a entrega provisória da obra à EDM.

Posteriormente à entrega provisória da obra à EDM foi elaborado, por parte desta, um plano de monitorização do novo TP. Esta contemplando a medição de parâmetros *in-situ* e na análise química das águas das bacias e tanques, medições em que o estagiário participou durante o período do estágio.

4.2.3 Construção do Sistema Passivo do Vale da Abrutiga

Também foi possível o acompanhamento do decorrer das obras do TP do Vale da Abrutiga (Figura 4.5). Com a construção deste sistema passivo pretendeu-se, essencialmente, concentrar as águas de lixiviação da rocha encaixante e respectivo tratamento e com isso reduzir o impacto hídrico natural da antiga área mineira, possibilitando a descontinuação da ETAM ali existente.

Este sistema conjuga as tecnologias utilizadas extensivamente pela empresa neste tipo de TP, com um *layout* adaptado ao local em questão (neste sistema a água percorre o sistema em ziguezague, adaptando o seu formato ao espaço físico disponível). As tecnologias usadas são as mesmas que foram aplicadas na Cunha Baixa, contendo bacias de decantação de metais na fase inicial do tratamento, seguida de uma bacia com aparas de madeira. Posteriormente, o efluente passa por mais três PRB, de areia, barite e carvão activado com vista à captura de radionuclídeos.

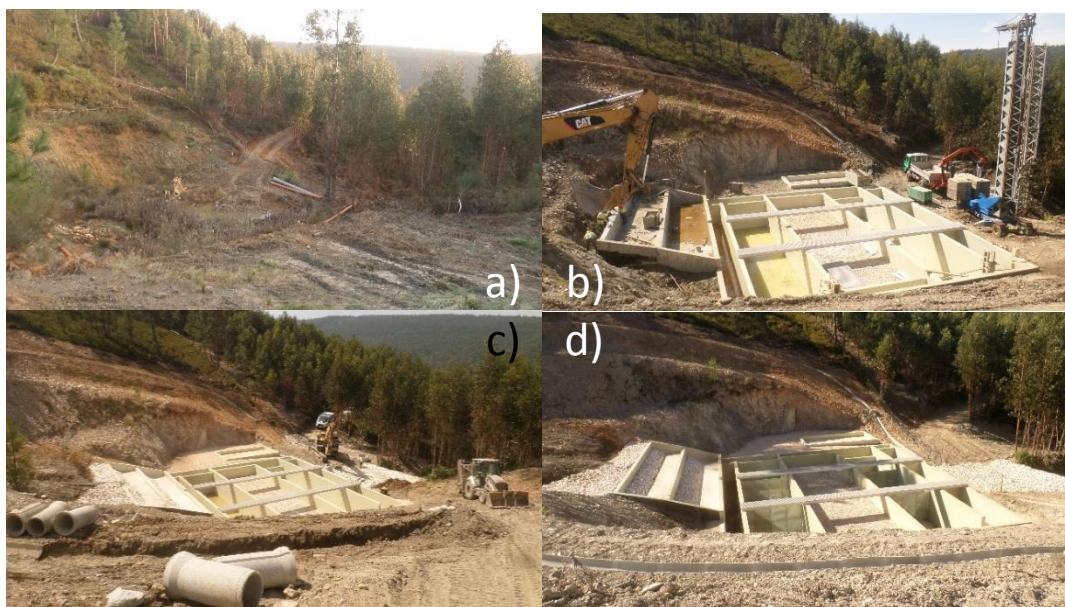


Figura 4.5 Fotos ilustrando a construção do Sistema Passivo no Vale da Abrutiga: a) desmatamento; b) construção das bacias; c) colocação da brita calcária e aparas de madeira; d) colocação do carvão activado e barite

4.3 Monitorização

Neste período o estagiário auxiliou a equipa técnica da Urgeiriça nas diversas tarefas de monitorização, concretizadas em acções isoladas até à monitorização semanal efectuada em algumas minas. Estas acções de monitorização incidem particularmente na qualidade do ar e águas, assim como na avaliação da segurança de minas a aguardar intervenção de reabilitação. As acções de monitorização desempenhadas pela equipa da Urgeiriça são apenas uma parte de todo o processo que a EDM tem em execução. A restante parte do plano de monitorização é concretizada por uma empresa subcontratada para o efeito e pela equipa da EDM em Lisboa que acompanha os resultados das análises e dos sistemas de monitorização em contínuo.

4.3.1 Qualidade do ar (Dosímetros)



A análise da qualidade do ar é realizada com recurso a instrumentos de medição da concentração da energia da radiação alfa resultante do decaimento dos isótopos de vida curta do radão (^{222}Rn) e tório (^{220}Rn). Os dosímetros estão normalmente localizados perto de minas de urânio. Estes equipamentos estão colocados nas áreas sob influência das minas da Urgeiriça, Prado Velho, Barracão, Forte Velho, Cunha Baixa e Castelejo. Nesta actividade procede-se à recolha das cabeças dos dosímetros para posterior análise dos mesmos em laboratório (Figura 4.6).

Figura 4.6 Dosímetro colocado na Barragem Velha na antiga área mineira da Urgeiriça

4.3.2 Qualidade da água (Piezómetros e TP)

Com uma periodicidade semanal são medidos os níveis da água e os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade, Eh e temperatura) (Figura 4.7), em 6 piezómetros na área da antiga mina da Quinta do Bispo, a montante e a jusante da corta da mina. Após a construção do TP nº3 da Cunha Baixa ter terminado, deu-se início, com regularidade, à medição dos mesmos parâmetros físico-químicos das águas das diferentes bacias (15 no total) para avaliação da evolução do TP e sua eficácia.



Figura 4.7 Equipamentos usados na monitorização de parâmetros in-situ. a) Sonda piezométrica; b) amostrador de água dos piezómetros; c) sondas de pH, condutividade e Eh

4.3.3 Análises de águas

Foram efectuadas algumas acções pontuais de recolha de amostras de água para análise química e monitorização da qualidade das águas (Figura 4.8), nomeadamente na antiga área mineira de Covas e no TP do Poço 4 da Urgeiriça.



Figura 4.8 a) Filtragem de amostras de água do Poço 4; b) amostras de águas (filtradas e não filtradas) do P4

O estagiário deu também apoio na acção de purga dos diferentes piezómetros na Urgeiriça. O estagiário procedeu ainda à confirmação e uniformização das referências de amostras recolhidas pela equipa de amostragem subcontratada pela EDM, de modo a consolidar a base de dados e a facilitar o tratamento posterior de toda a informação existente.

4.3.4 Acções de segurança

Foram efectuadas algumas acções pontuais de avaliação das condições de segurança das áreas mineiras por intervercionar, designadamente nas áreas de Sarzedas e Monfortinho. Na antiga área mineira de Mata da Rainha realizaram-se como acções primárias de segurança, a sinalização dos poços e galerias a descoberto e respectiva delimitação.



Figura 4.9 Fotos da área mineira da Mata da Rainha evidenciando as condições antes (a) e (c) e depois dos trabalhos de segurança (b) e (d)

4.4 Análise do sistema passivo do Poço 4

O objectivo principal do estágio curricular esteve centrado na análise da evolução do Tratamento Passivo do Poço 4 (**TPP4**) desde a sua construção. Deste modo, estudou-se o comportamento dos diferentes parâmetros monitorizados e sua interação, e tentou-se estabelecer a linha temporal em que o equilíbrio no sistema foi atingido.

Para tal foram analisados os registos de monitorização das águas do Tratamento Passivo (**TP**) desde 2012 até ao presente ano de 2016. Os dados foram sujeitos a tratamentos estatísticos e, posteriormente, fez-se a caracterização de cada um dos diferentes meios amostrais (águas, lamas, plantas e solos), assim como uma avaliação das diferentes tecnologias de reabilitação ambiental usadas neste TP (fitorremediação e barreiras reactivas permeáveis - PRB).

Histórico

A paragem controlada da bombagem na mina, em 2001, levou ao aumento gradual do nível freático e a consequente inundação controlada das galerias até 2004, o que provocou o aparecimento de uma exsurgência na localização do Poço 4, que era devidamente encaminhada para a ETAM.

Por conseguinte, o TP surgiu como uma experiência piloto de modo a testar a viabilidade desta tecnologia, em substituição aos Tratamentos Activos (**TA**) que estavam a ser utilizados até então. Após os resultados da experiência terem sido positivos, foi construído o TPP4.

O trajecto inicial, doravante designado por **T1**, é um sistema em série constituído por 3 tanques de decantação e por 3 bacias com macrófitas. No local de ocorrência da exsurgência, localizado na base de um talude, foi construído um tanque de betão com dois tubos enterrados para a condução das águas até à superfície (Figura 4.10), designado de A1. A água é depois direccionada para dois tanques de decantação (A2 e A3), dispostos com anteparas, designados doravante por pontos iniciais (Pi).



Figura 4.10 Construção do TPP4. Em pormenor os pontos iniciais e o tanque A1, com os dois tubos de canalização da exsurgência (Fonte: EDM, 2016)

A última parte do TP, designado por pontos finais (Pf), é constituída por duas bacias com macrófitas dispostas sob a forma de ilhas flutuantes (C4 e C5), impermeabilizadas com tela PEAD, e uma bacia de estabilização, igualmente impermeabilizada com tela PEAD e com

uma ilha composta por solo vegetal (C6). Entre as bacias C5 e C6 foram colocadas duas PRB com barite.

O **Trajecto 1 (T1)** é, portanto, constituído pelos pontos iniciais (Pi) A1, A2 e A3 e pelos pontos finais do tratamento (Pf) C4, C5 e C6.

O TP foi, entretanto, sujeito a duas intervenções nos anos seguintes. A primeira intervenção fez-se após a manifestação de uma segunda exsurgência, a poucos metros da existente, onde foram adicionados 3 tanques de betão (B1, B2 e B3), a norte da bacia C4, onde são descarregados e completando o circuito dos pontos finais (C4, C5 e C6). A segunda intervenção seguiu o espírito da experiência piloto que originou o TP, como meio de testar se a PRB de carvão activado seria eficaz neste TP. Assim, o tanque B3 foi dividido em três partes (B3.1, B3.2 e B3CA). O último tanque B3CA foi preenchido com “Bigbags” de carvão activado, enquanto os outros dois servem como controlo. Assim, a água é canalizada de um dreno para o tanque B1, posteriormente é descarregado no tanque B2 e de seguida é distribuído pelos três tanques B3.1, B3.2 e B3CA e, cada um destes, descarrega na bacia C4. Estes tanques, designados neste trabalho de pontos intermédios (Pm), constituem o início de um segundo trajecto de águas com origem no ponto B1 e ponto final a bacia C6.

O **trajecto 2 (T2)** é, portanto, constituído pelos pontos intermédios (Pm) B1, B2, B3.1, B3.2 e B3CA e pelos Pontos finais (Pf) C4, C5 e C6.

Na Figura 4.11 é apresentada a localização dos onze pontos de amostragem do TP e na Figura 4.13 a sua distribuição e circuito das águas em planta (pontos iniciais, pontos intermédios e finais do sistema). Estão ainda assinalados a localização dos piezómetros construídos no local para monitorização das águas subterrâneas.



Figura 4.11 Localização dos pontos de amostragem no TP

Na Figura 4.12 pode analisar-se os volumes de cada uma das bacias e tanques do TP. Na Figura 4.14 podem ser analisados os quatro principais perfis do TP no terreno, assim como um bloco diagrama do local em questão.

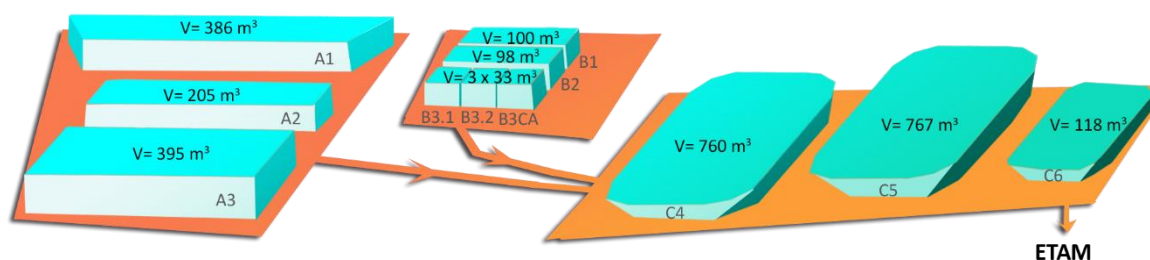


Figura 4.12 Volumes das bacias e tanques do TPP4

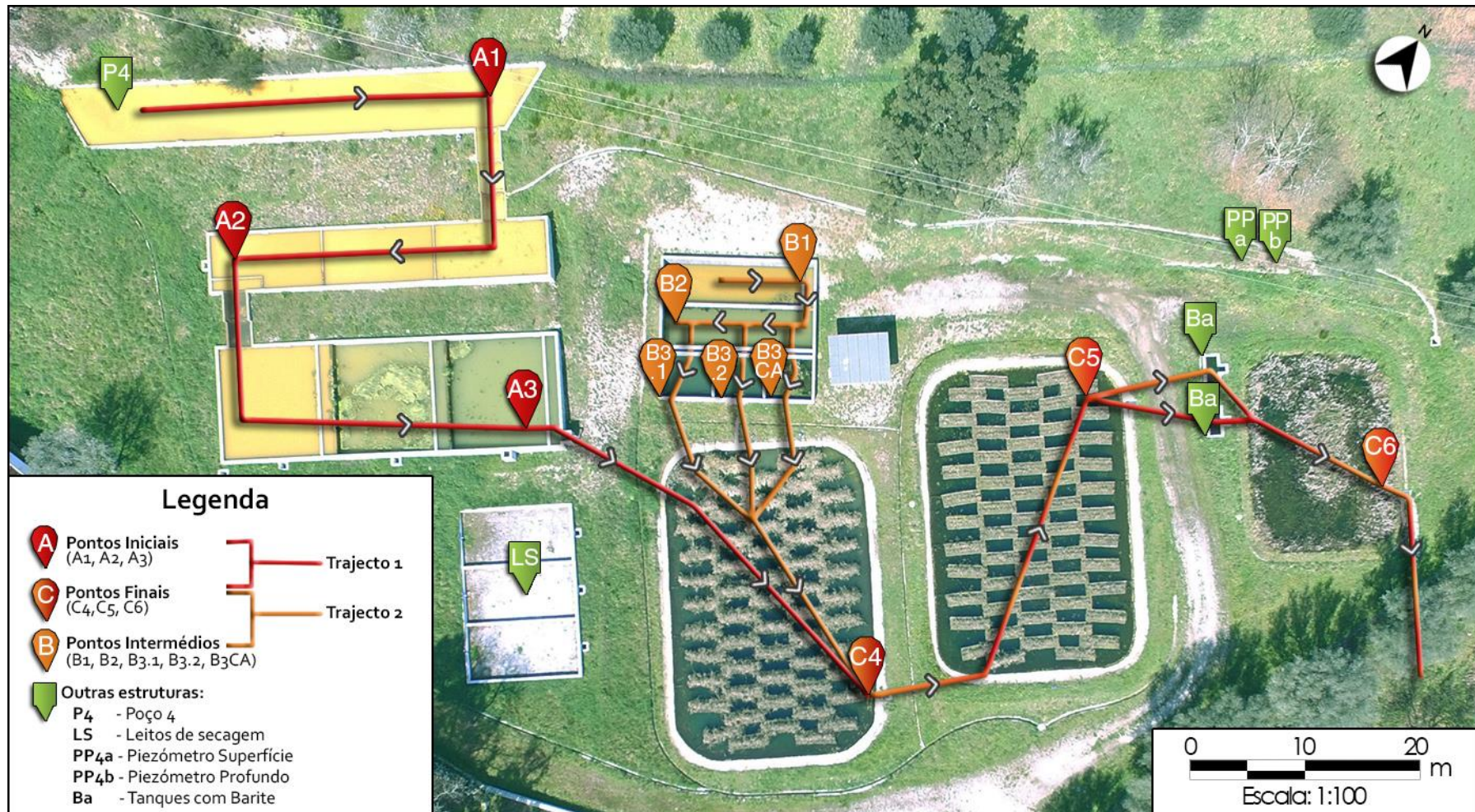


Figura 4.13 Planta do TPP4

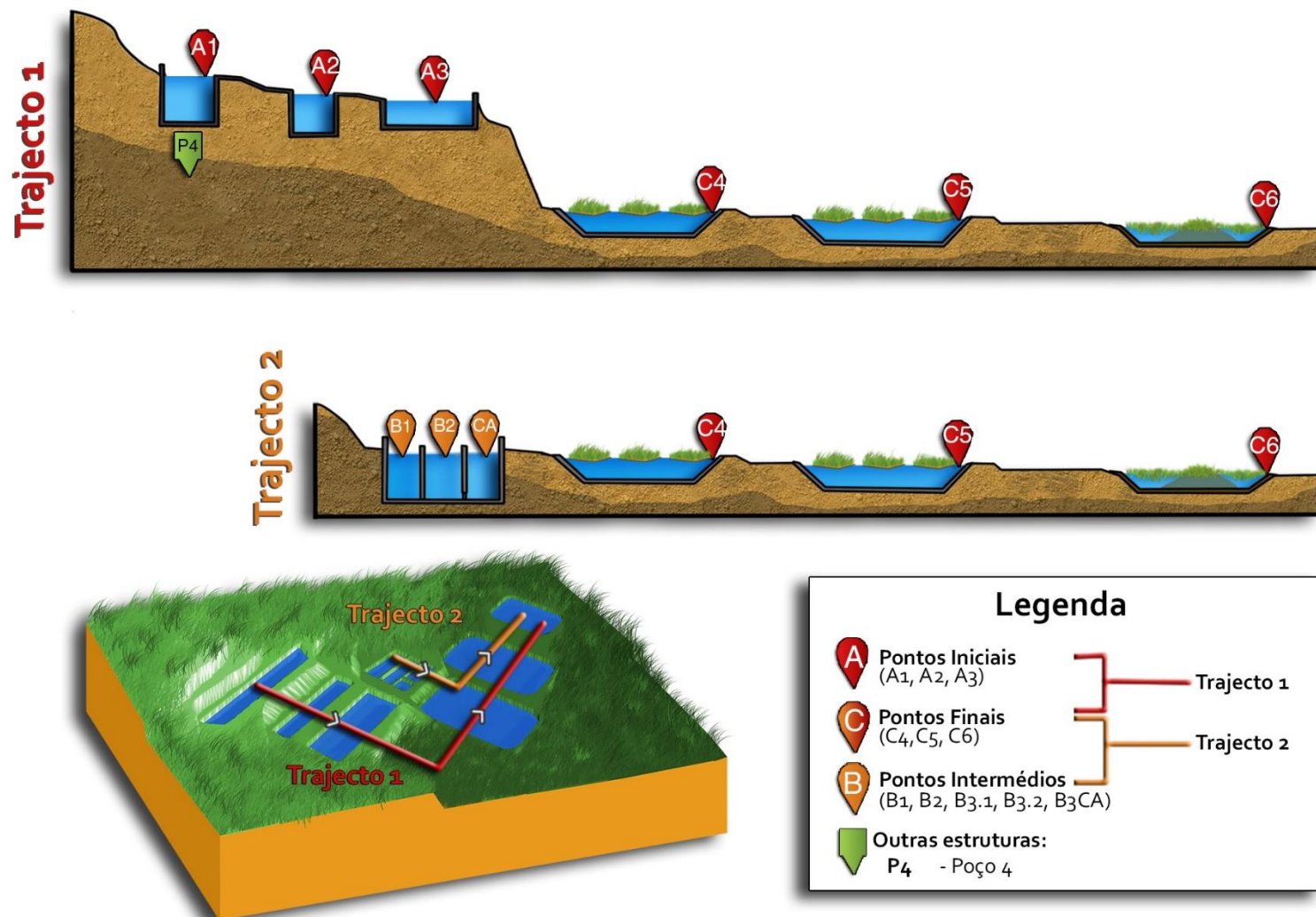


Figura 4.14 Perfis dos trajectos do TPP4



5 Materiais e métodos

No presente estudo encontram-se dados de várias monitorizações e estudos efectuados ao longo da monitorização ou preparação dos trabalhos no TPP4, assim como uma campanha de amostragem efectuada no âmbito do estágio com vista ao aprofundamento do conhecimento do local em estudo.

5.1 Tratamento dos dados

O tratamento de dados pode ser dividido em duas fases principais: (a) uma primeira etapa de tratamento dos dados disponíveis da monitorização em contínuo da EDM das águas do TP no Poço 4; (b) a segunda etapa de tratamento dos dados obtidos na campanha de caracterização do TP durante o estágio curricular.

(a) Tratamento inicial de dados

Estes dados foram sujeitos a um tratamento estatístico univariado, calculando os valores da média, mediana, desvio padrão, valores mínimos e máximos, curtose, assimetria, e os percentis 0,25; 0,5; 0,75, 0,85, 0,90, dos diferentes parâmetros analisados (Anexo 3). Obtiveram-se também os histogramas (Anexo 4 e representação da evolução temporal e espacial de cada parâmetro (relativos aos dois trajectos das águas). Foram ainda compilados dos dados relativos aos parâmetros atmosféricos, dos diferentes caudais e tempos de retenção no TP dois Trajectos.

Posteriormente foi realizado um tratamento estatístico bivariado, calculando com base no *Analysis toolpak* do *Excel*, as matrizes de correlação dos vários parâmetros. Procedeu-se ainda, com objectivo de efectuar a classificação química das águas, à representação dos dados nos diagramas de Piper (Piper, 1944) e Ficklin (Ficklin et al., 1992) utilizando para o efeito uma ferramenta de cálculo elaborada pelo estagiário no programa *Excel*.

Essa análise inicial dos dados permitiu estabelecer uma caracterização do sistema, identificar algumas hipóteses e que deu origem a um trabalho científico apresentado num congresso internacional (Pinto et al., 2016) ver Anexo 8. Como resultado desta primeira análise chegou-se à conclusão da necessidade de se obter mais dados para uma caracterização mais profunda do sistema do TP.

(b) Campanha de caracterização

Na campanha de caracterização, planeada pelo estagiário foram seleccionados pontos estratégicos no TP e na envolvente para a sua caracterização, com o objectivo de identificar os processos existentes, com ênfase no estudo do elemento U. Realizada no dia 23 de Março de 2016, foram recolhidas no TP amostras de **lamas, águas e plantas**, assim como amostras de água na sua envolvente. Simultaneamente foram medidos *in-situ* alguns parâmetros físico-químicos, e ainda recolhidas amostras de rocha representativas do local.

Lamas: foram analisadas as concentrações de U, assim como de outros elementos considerados relevantes ao longo do TP. Para além disso, foi analisado o teor de matéria orgânica (MO) nas lamas e identificados por DRX os minerais presentes nas lamas do TP.



Águas: foram determinados os valores dos diferentes parâmetros e a análise da evolução espacial tendo como referência os valores obtidos na monitorização. Procedeu-se também à projecção dos dados nos diagramas de Piper (Piper, 1944) e Ficklin (Ficklin et al., 1992). Para além dessa comparação também se analisaram as diferenças entre as concentrações obtidas da análise das fracções dissolvida e particulada. No caso particular do U, para além dessa análise, foi ainda feita a comparação entre os valores das concentrações obtidos pelos métodos de ICP-MS e de Cintilação Líquida. Posteriormente, os dados foram tratados recorrendo ao Programa *Phreeqci*®, (Parkhurst et al., 1999) de modo a calcular os índices de saturação e as espécies de U presentes em cada ponto analisado.

Plantas: foram analisadas, ao longo do TP, as concentrações de U, assim como de outros elementos relevantes, nas raízes e folhas das plantas para avaliação da eficiência da técnica de fitorremediação na fixação dos metais. Foi efectuada ainda uma comparação entre os valores encontrados com os valores de referência na literatura da especialidade.

Outros dados: foram ainda analisados, os dados de campo de uma sondagem geofísica, disponibilizados pela EDM, com recurso ao programa *Res2Inv*® elaborando dois perfis de uma sondagem geoelectrica relativos ao local em estudo. A projecção espacial foi obtida com recurso aos programas *RockWorks*®, *Qgis*® e *Photoshop Pro CC*® a partir do, cruzamento da informação obtida pelos perfis de geoelectrica com a informação recolhida da análise aos logs de sondagens efectuadas no TP, mapeamento das galerias da mina e dos perfis relativos ao TP com vista a modelação do terreno.

Ainda, recorrendo ao Programa *Phreeqci*® (Parkhurst et al., 1999) foram simuladas diferentes condições, tendo como base os dados do ponto B2, fazendo variar a t, pH, Eh e concentração de U de modo a analisar os impactos das variáveis nos índices de saturação de minerais de U, Fe e Mn, assim como nas espécies de U presentes.

5.2 Amostragem e preparação das amostras

5.2.1 Monitorização EDM - Águas

As análises as águas do TP foram efectuadas ao longo dos anos por laboratórios certificados. Actualmente, as amostras são recolhidas nos 11 pontos de amostragem do TP e, em cada ponto de amostragem, são recolhidas 4 amostras: (a) 25 mL água acidificada com 1 mL HNO_3 para análise de metais; (b) 1 L acidificado com 1 mL HNO_3 para análise de U; (c) 1 L para determinação da actividade do Ra, posteriormente filtrada e acidificada em laboratório e (d) 25 mL para análise de outros elementos considerados relevantes para o estudo. Todas as amostras são transportadas em arca térmica com acumuladores de gelo até ao laboratório, sendo analisados de acordo com as normas descritas na Tabela 5.1.

Os parâmetros físico-químicos (PFQ) (pH, ORP, Condutividade Eléctrica, Temperatura e Oxigénio Dissolvido) foram medidos *in-situ* com recurso a uma sonda multiparamétrica. Esta mesma metodologia foi seguida na monitorização de PFQ de outras áreas mineiras no âmbito do estágio, como a Quinta do Bispo e Cunha Baixa.



Tabela 5.1 Métodos analíticos de análise aos parâmetros (Fonte: EDM, 2016)

Parâmetro	Norma do método / Método
Ph	ISO 10523:2008
Condutividade	NP EN 27888:1996
Bicarbonatos	SMEWW 4500 CO ₂ D
Sulfatos	ISO 10304-1:2007
Cloretos	ISO 10304-1:2007
Na	ISO 11885:2007
K	ISO 11885:2007
Fe	ISO 11885:2007
Mn	ISO 11885:2007
Utotal	Cintilação líquida
234 U, 238U	
226Ra	

5.2.2 Campanha de amostragem do estágio

As análises químicas e mineralógicas desta campanha, relativas a águas, plantas e lamas foram efectuadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Águas

Após a análise de dados da monitorização, surgiu a necessidade de se realizar uma caracterização do local mais detalhada, sendo então planeada uma campanha de amostragem, seleccionando-se pontos de amostragem mais relevantes para tal.

Foram recolhidas 10 amostras, 7 amostras de águas mineiras (A1, A3, C4, C6, B2, B3.1, B3CA), uma no poço de Santa Bárbara, localizado fora do TP (SB), outra num poço privado de irrigação (P23), a norte do TP. Foi ainda recolhida, nos dias anteriores à amostragem, água da chuva (AC), perfazendo um total de 10 amostras de águas, as quais foram transportadas em arca térmica com acumuladores de gelo até ao laboratório.

Os parâmetros físico-químicos (pH, ORP, Condutividade Eléctrica, Temperatura e Oxigénio Dissolvido) foram medidos *in situ* com recurso a uma sonda multiparamétrica HI 9828 da marca Hanna Instruments®. Os valores de ORP, medidos com o eléctrodo de platina (HI769828-1), foram depois corrigidos para valores relativos ao eléctrodo de referência de hidrogénio, tendo em consideração o tipo de eléctrodo, tipo e molaridade da solução de preenchimento do eléctrodo e temperatura das amostras. No laboratório as amostras foram filtradas num sistema asséptico sterilfil da Millipore com filtros de porosidade 0,45µm.

Da fracção filtrada foram separadas 2 porções de amostras (50ml): uma porção, acidificada com 1ml de HNO₃ (65%) ultrapuro, destinou-se à análise dos elementos maiores e elementos traço por ICP-MS (Agilent Technologies – 7700 series); outra porção (não acidificada) destinou-se para análise dos aniões por cromatografia iónica (cromatógrafo DIONEX 1000i, com recurso a uma coluna de separação iónica DIONEX AS4-SC). A alcalinidade (HCO₃⁻) foi determinada por titulação de 50ml de amostra de água não filtrada com H₂SO₄ 16N.



Os filtros utilizados para a filtração das amostras, foram por sua vez foram digeridos com HNO_3 , tendo em consideração o volume de água filtrado por eles, e analisados os elementos maiores e elementos traço por ICP-MS (Agilent Technologies – 7700 series). Com vista à identificação e avaliação da fracção particulada em cada uma das amostragens e sua comparação entre as fracções dissolvidas e particuladas.

Plantas

Foram recolhidas três amostras de plantas aquáticas emergentes da espécie *Typha latifolia* L. nas bacias de macrófitas C4, C5 e C6, com as referências (F4, F5 e F6 das folhas; R4, R5 e R6 nas raízes).

No laboratório as plantas foram convenientemente lavadas em água corrente. Seguidamente foram separadas as raízes e as partes aéreas (folhas), novamente lavadas em água corrente e, por fim, em água destilada. As raízes foram ainda colocadas num banho de ultrassons com água destilada a fim de se removerem as partículas de solo com maior aderência à planta. Depois de secas numa estufa ventilada à temperatura de 40°C foram moídas até se obter um pó fino e homogéneo.

Uma porção da amostra moída foi digerida numa mistura aquecida de H_2O_2 e HNO_3 até à completa dissolução da fracção sólida vegetal. Depois de evaporada a solução, o resíduo foi retomado com HNO_3 e analisado por ICP-MS (Agilent Technologies – 7700 series).

Sedimentos/Lamas

As amostras de sedimentos/lamas foram recolhidas nos tanques A1, A3, C4, B3.1, com as referências (L1, L3, L4, L3Bi).

No laboratório as amostras foram secas numa estufa ventilada à temperatura de 40°C. Depois de secas foram peneiradas a 2mm, tendo sido descartada a fracção superior a 2mm, enquanto a fracção inferior a 2 mm foi convenientemente misturada e quarteada até se obter uma quantidade (entre 10 a 5 g), representativa da amostra inicial.

Da fracção representativa foram separadas 0,5g para análise química, as quais foram digeridas em *aqua regia* sob aquecimento. Depois de dissolvida a fracção sólida e evaporada a solução ácida, o resíduo foi retomado com HNO_3 e analisado por ICP-MS (Agilent Technologies – 7700 series).

A análise qualitativa mineralógica foi efectuada com recurso a um difractor Philips X'Pert MPD, equipado com um feixe automático de divergência, com radiação (20 mA, 40kv) de incidência do tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) e um filtro de níquel. Os difractogramas para cada uma das amostras foram obtidos para um intervalo de 4 – 65° (2 θ), com um tempo de contagem de 0,5s por 0,02° (2 θ).

A difracção de raios X é uma técnica que permite a identificação de minerais com uma presença superior a 5%. Abaixo disto a identificação torna-se mais complicada e exigiria uma série de tratamentos prévios para ir separando os minerais e, assim, identificar-se os que estão em percentagens mais diminutas. No entanto, pode acontecer que haja alguma relação da especiação com alguns dos minerais secundários identificados (ex.: anidrite, óxidos de Fe).

6 Resultados e discussão

6.1 Tratamento estatístico univariado dos dados

O tratamento estatístico dos resultados das análises químicas das amostras de águas foi realizado num conjunto de dados relativos ao período temporal entre Setembro de 2012 a Março de 2016. A monitorização do TPP4 pode ser dividida em 5 fases essenciais: a fase piloto, construção do Trajecto 1, a actualização do plano de amostragem, a construção dos pontos intermédios e a situação presente (Figura 6.1).

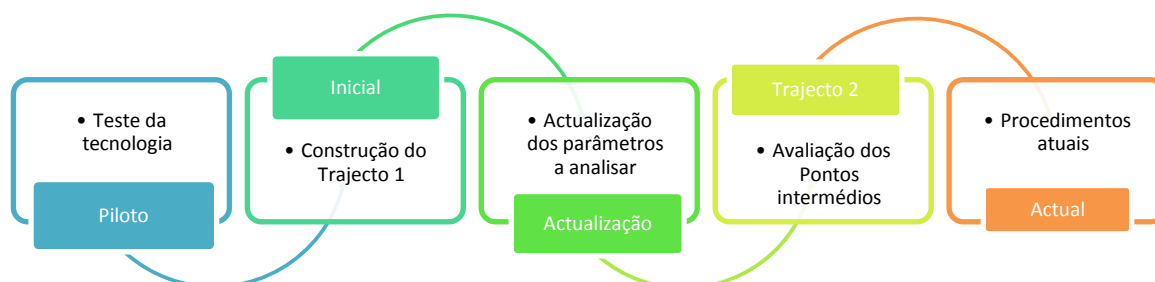


Figura 6.1. Diagrama das diferentes fases de evolução do TPP4

No decorrer das diferentes fases (Figura 6.1) houve alterações decorrentes da actualização do plano de amostragem, onde o intervalo de amostragem foi fixado como mensal, assim como se procedeu à exclusão de alguns parâmetros por apresentarem, consecutivamente, valores abaixo do limite de detecção. A excepção foi feita para a variável Mg, que foi retirada provavelmente por não ter valores de referência na legislação, embora apresentasse valores médios de 18 mg L⁻¹ (média elaborada com base em 64 análises químicas de todos os pontos, correspondendo a 10 séries de dados da mesma data), colocando-o como o terceiro catião com maior expressão. Merece também referência a implementação dos pontos intermédios, em 2014, com o intuito de encaminhar uma segunda exsurgência para o TP existente. Estes pontos foram analisados com uma frequência semanal durante os primeiros meses.

Posteriormente a esta fase de teste, definiu-se o sistema actual de monitorização, com uma frequência mensal de amostragem de todos os pontos no TP. Os parâmetros físicos, físico-químicos, químicos e os radionuclídeos analisados constam na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Listagem dos parâmetros incluídos no plano de amostragem actual do TPP4

Parâmetros monitorizados			
Físicos-Físico-químicos	Catiões	Aniões	Radionuclídeos
Conductividade	Cálcio	Bicarbonatos	²²⁶ Ra
pH	Sódio	Sulfatos	²³⁴ U
Eh	Potássio	Cloretos	²³⁸ U
Temperatura água	Ferro total		U _{total}
Caudal total	Manganês		

Estas evoluções na metodologia de amostragem, especialmente na frequência de amostragem, explica a variabilidade dos dados apresentados nos gráficos deste capítulo.



Para além destes parâmetros, directamente ligados ao sistema passivo, foram igualmente recolhidos e tratados dados das estações meteorológicas da EDM nas minas mais próximas (Urgeiriça e da Cunha Baixa - Mangualde), obtendo-se dados das temperaturas máximas e mínimas do ar e da precipitação total mensal, os quais foram cruzados com os mapas de precipitação total máxima mensal fornecidos pelo Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) no seu sítio online.

As sucessivas optimizações do sistema passivo, diferentes frequências de amostragem e conjuntos de pontos a amostrar levou à necessidade de uma transposição e actualização das várias referências para uma base de dados, de forma a permitir a comparação dos valores. Recebidos os dados em bruto, estes foram transpostos manualmente para um formato de linhas dispostas por ponto de amostragem e colunas por amostra (dia) para simplificar a interpretação das concentrações nas águas, ao mesmo tempo que se agregavam todos os dados do mesmo ponto de amostragem. A transposição manual levou à maior facilidade de identificação de pontos anómalos, dos quais se procedeu à sua validação consultando os boletins de análise, conseguindo-se assim despistar erros, valores anómalos e valores abaixo do limite de detecção.

Após o tratamento estatístico dos dados alguns valores foram corrigidos. Os resultados dos valores de ORP foram retirados da base de dados em virtude das irregularidades detectadas. Da análise dos resultados constatou-se que os valores de ORP apresentavam constantemente valores negativos (de -30 mV a -50mV), possivelmente associados a uma falha de equipamento, ou à utilização dos valores de mV dados directamente medidos pelo eléctrodo de pH e não de um eléctrodo específico para o efeito (ex.: eléctrodo de platina).

A análise da evolução temporal e espacial do tratamento passivo foi realizada através da projecção gráfica dos valores dos diferentes parâmetros analisados para cada ponto de amostragem ou nos dois trajectos do tratamento passivo, respectivamente.

Da compilação da informação existente obtiveram-se 40 séries de dados, inicialmente com 35 variáveis e, no sistema actual, com 17 variáveis, com uma frequência de amostragem média mensal. O trajecto 1 (A1 a C6), mais antigo, dispõe de 40 séries espaçadas ao longo de 5 anos, enquanto os pontos intermédios (B1 a B3) têm amostragens menos consistentes. O ponto de amostragem mais antigo (B2) dispõe de 37 amostragens ao longo dos últimos três anos, enquanto os pontos mais recentes (B3.1, B3.2) dispõem apenas de 8 séries de resultado das várias optimizações feitas nesta parte do sistema. Procedeu-se então à análise dos dois trajectos separadamente para uma mais correcta interpretação.

Foram ainda inseridos, referências nos gráficos de evolução espacial, os valores legais admissíveis para águas de consumo humano nos parâmetros em que esse enquadramento foi definido, pelos DL definidos no Capítulo 2.1.2., salvaguarda-se o facto que são valores mais conservativos do que o regime que a EDM tem como referência para este TP.

6.1.1 Parâmetros físicos e físico-químicos

Os parâmetros físicos e físico-químicos avaliados são, como referido anteriormente, o pH, CE, ORP, T e o caudal total. Nesta análise foram ainda incluídos os dados dos caudais dos diferentes pontos do TP, calculados no período de estágio, dados meteorológicos (precipitação e temperaturas máximas e mínimas do ar), assim como os dados de cálculo



de tempo de retenção das águas nas diferentes fases do TPP4. Os dados relativos à precipitação obtidos das estações meteorológicas da Cunha Baixa e Urgeiriça evidenciam diferenças significativas quando comparados com os registos do IPMA da área, pelo que estes valores foram preferencialmente comparados com os dados do caudal do próprio TP.

pH

O pH registou valores entre 5,9 e 7,7, ou seja, variando de levemente ácidos a neutros. O seu comportamento ao longo do tempo é relativamente estável (Figura 6.2). A sua variação espacial no sistema apresenta uma tendência de aumento em ambos os trajectos do T.P. (Figura 6.3 e Figura 6.4), essa tendência é acentuada no tanque de carvão activado (B3CA). Os valores de pH estão na sua generalidade dentro dos limites legais para águas de consumo humano (pH 6,5 a 9), assinalados a vermelho nos gráficos.

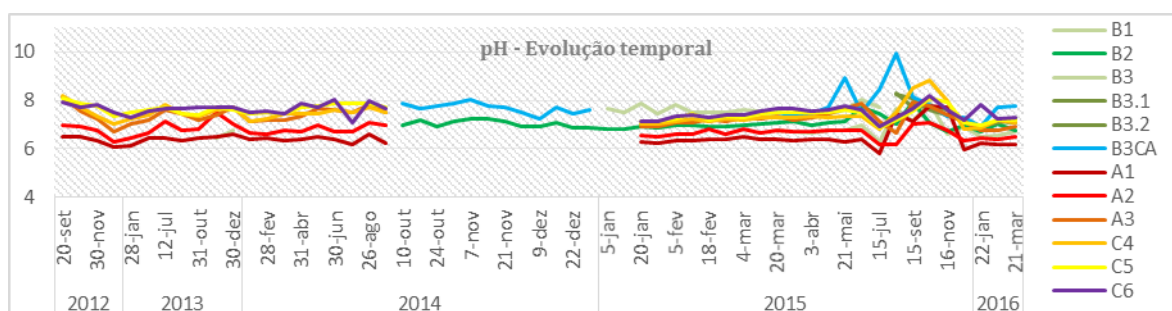


Figura 6.2 Evolução temporal do pH em função dos pontos de amostragem

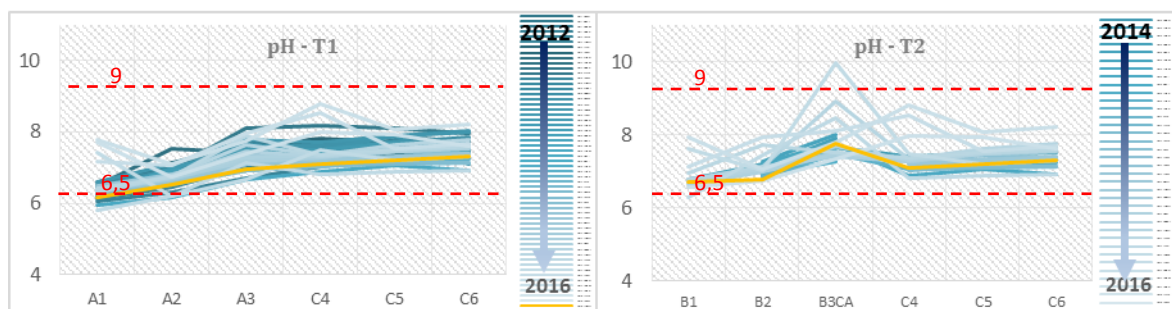


Figura 6.3 Evolução espacial do pH no T1

Figura 6.4 Evolução espacial do pH no T2

Condutividade eléctrica (CE)

Os valores de CE apresentam uma tendência ligeira de descida quer ao longo do tempo (Figura 6.5), quer ao longo dos trajectos do TP (Figura 6.6 e Figura 6.7), embora esta tendência espacial de diminuição dos valores seja mais acentuada que a referida anteriormente. Os valores situam-se dentro dos limites legais para CE de $2500 \mu\text{S cm}^{-1}$.

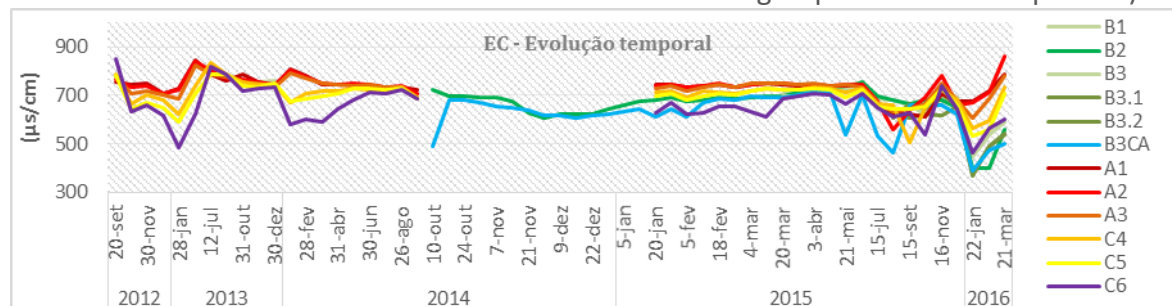


Figura 6.5 Evolução temporal da CE em função dos pontos de amostragem

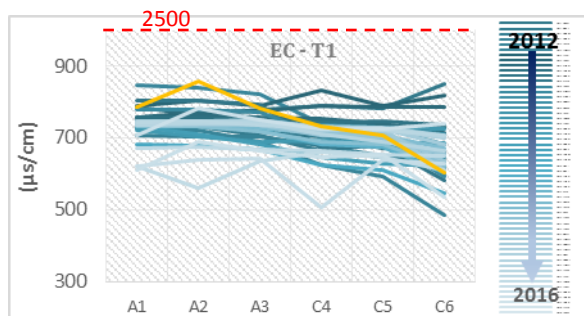


Figura 6.6 Evolução espacial da CE no T1

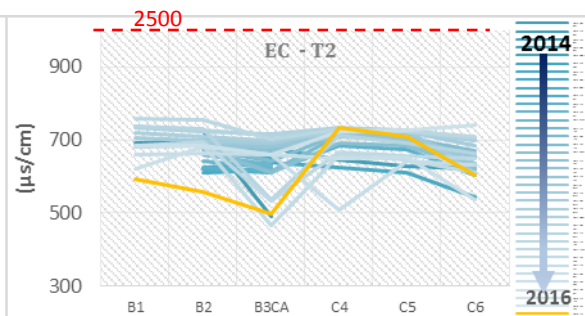


Figura 6.7 Evolução espacial da CE no T2

Temperatura (T)

Os valores de temperatura máxima das águas amostradas variam de acordo com as estações do ano (Figura 6.8), tal como seria de esperar.

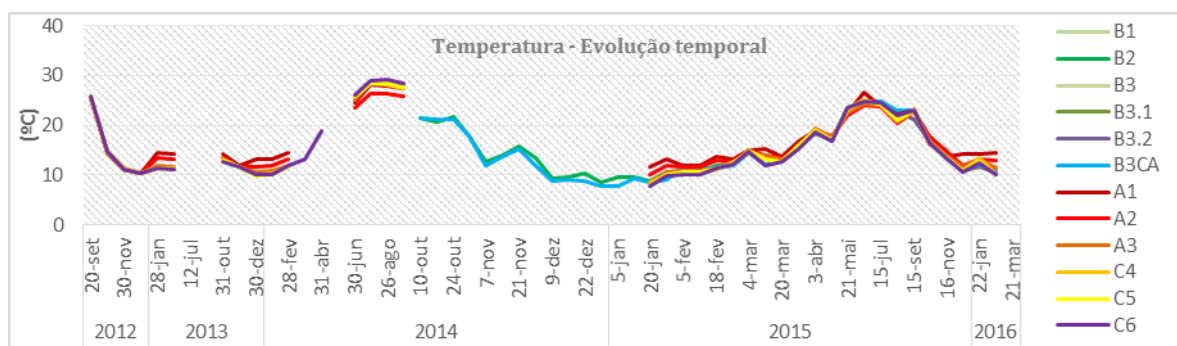


Figura 6.8 Evolução temporal da temperatura nos pontos de amostragem

Caudal (Q)

Os valores de caudal total (Q Total) do TP são registados diariamente desde Abril de 2014 até à presente data, estando a sua variação temporal intimamente associada ao regime pluviométrico das diferentes estações do ano. Na Figura 6.9 são apresentados os valores diários de medição de caudal, evidenciando os dias de recolha de amostras (assinalados a laranja). A Figura 6.10 apresenta os valores dos caudais médios mensais (Qm).

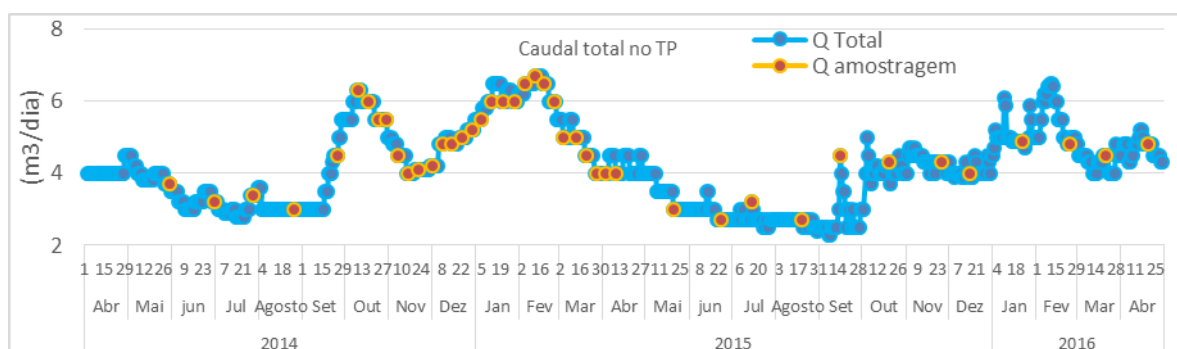


Figura 6.9 Evolução temporal do Qt e do caudal nos dias de amostragem

Dentro do tratamento passivo foram efectuadas duas medições do caudal dos pontos intermédios (em Março e Julho de 2016).

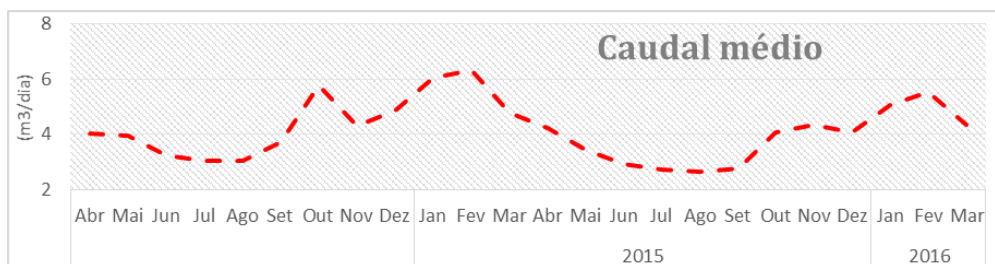


Figura 6.10 Evolução temporal do Q_m do T.P.

Com o objectivo de se obter a razão entre os caudais inicial (A1 a A3) e intermédio (B1 a B3), com o objectivo de se estimar a concentração da fracção dissolvida dos pontos intermédios, mais precisamente, no ponto em que os as águas se misturam. Na Figura 6.11 encontram-se representados o caudal inicial, o caudal intermédio e o caudal total. A razão entre os dois caudais (representada no eixo secundário) é cerca de 6 vezes e manteve-se estável para o período considerado.

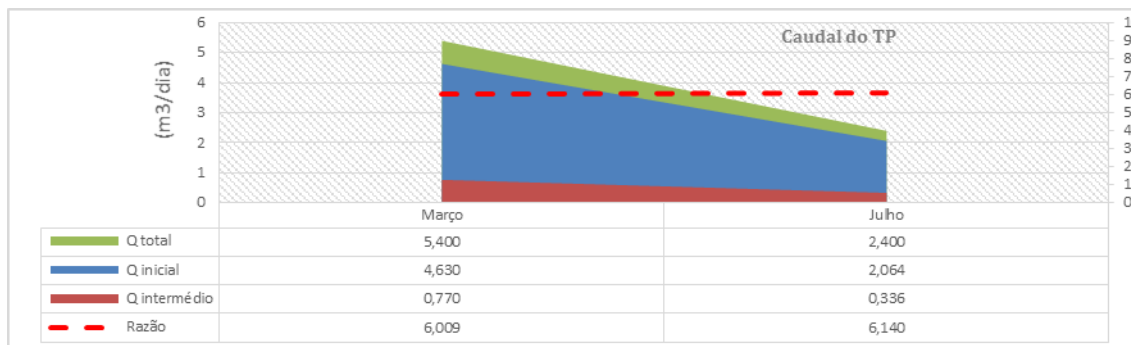


Figura 6.11 Variação dos caudais do TP e razão entre o Q intermédio e Q inicial

Precipitação

A precipitação na região apresenta valores mais elevados no período Outono-Inverno e valores mais baixos no Verão, especialmente em Julho. A Figura 6.12 descreve o comportamento do Caudal médio do TP, de acordo com os valores de precipitação média mensal do concelho de Nelas (Fonte: IPMA, 2016), estando os dados das estações meteorológicas da EDM sobrepostas (dados de precipitação EDM). Nessa sobreposição podem-se verificar as anomalias mencionadas no ponto anterior e a razão pela qual, neste trabalho, optou-se por usar os dados do IPMA.

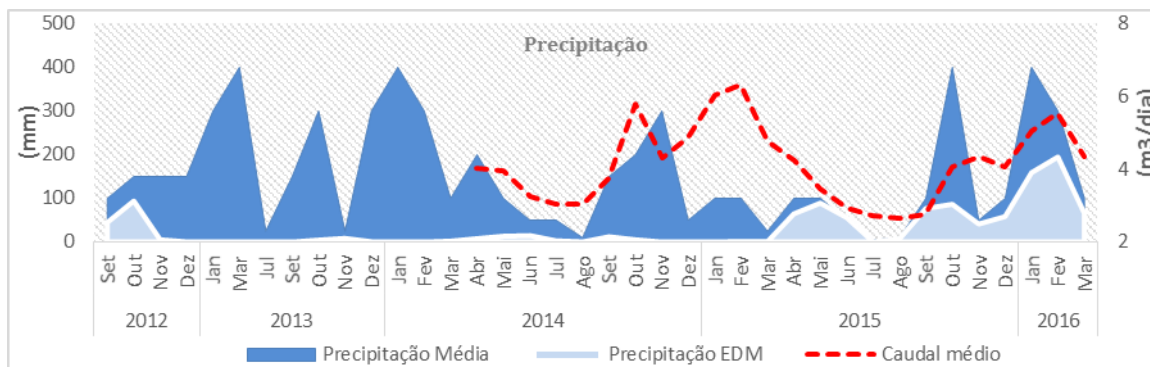


Figura 6.12 Evolução temporal da precipitação média mensal, dados de precipitação das estações da EDM (Pedm) e caudal médio (Q_m)



Tempo de retenção

Foram calculados os tempos de retenção (TR) das águas nos pontos Iniciais (A1 a A3) (TR inicial), intermédios (B1 a B3) (TR intermédio), finais (C4 a C6) (TR final) e o seu total (TR total) no TP (Figura 6.13). De acordo com a figura verifica-se um aumento do tempo de retenção que praticamente duplica dos 23 dias para os 51 dias, resultado da diminuição do caudal.

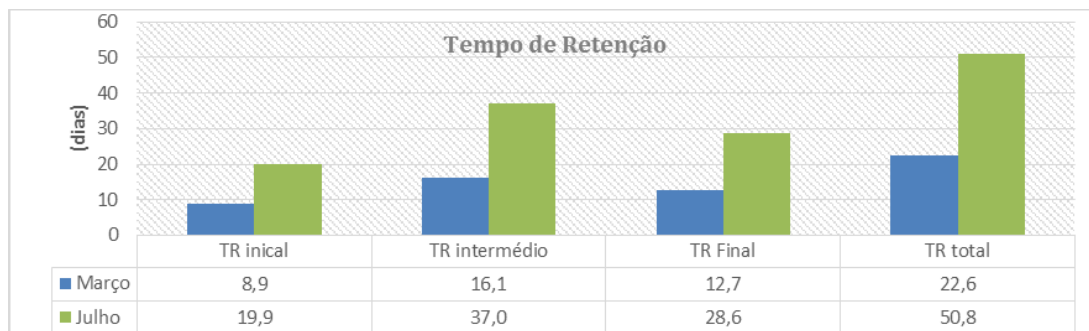


Figura 6.13 Variação dos TR no TP em Março e Julho

6.1.2 Catiões

Apesar de pequenas oscilações nas concentrações de alguns catiões (ex.: Ca e, até certa medida, o Na), a variação temporal dos catiões apresenta-se estável ao longo do tempo. O catião dominante é o Ca (Figura 6.14) com uma concentração média de 100 mg L^{-1} , seguido do Na (Figura 6.15) com 40 mg L^{-1} , do K (Figura 6.16) com 10 mg L^{-1} e do Fe (Figura 6.17) e Mn (Figura 6.18) com valores abaixo de 5 mg L^{-1} . De realçar que o Mg, retirado da listagem de parâmetros a serem amostrados, apresentava valores de cerca 16 mg L^{-1} . Os outros elementos retirados da amostragem anterior foram: Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, P, Pb, V e Zr, por apresentarem historicamente valores baixos ou abaixo do limite de deteção.

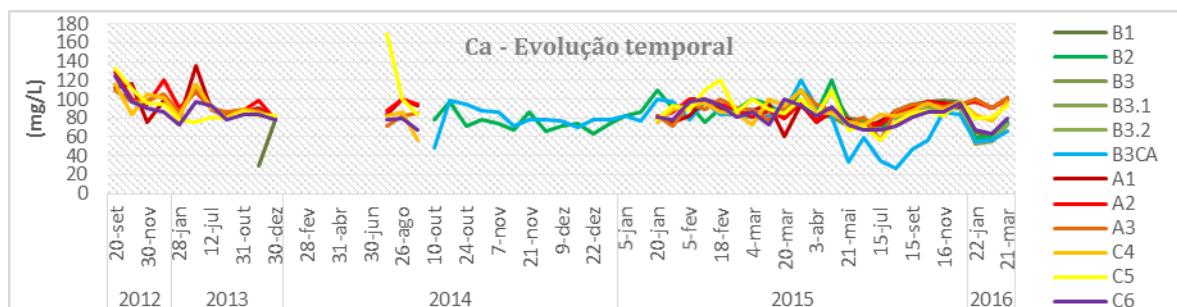


Figura 6.14 Evolução temporal do Ca em função dos pontos de amostragem

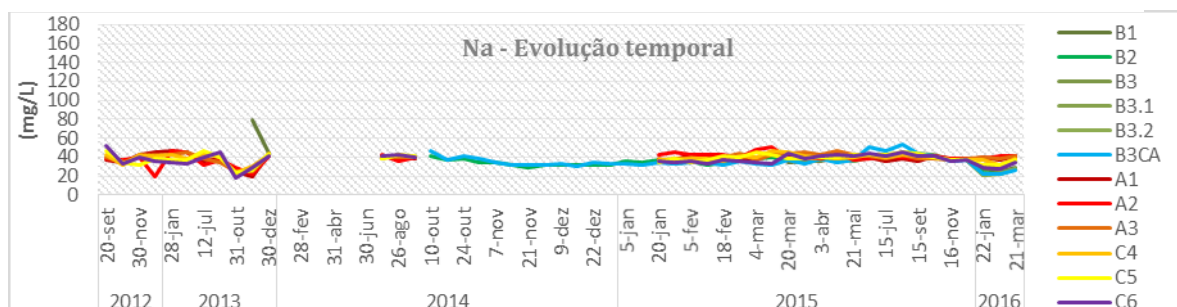


Figura 6.15 Evolução temporal do Na em função dos pontos de amostragem

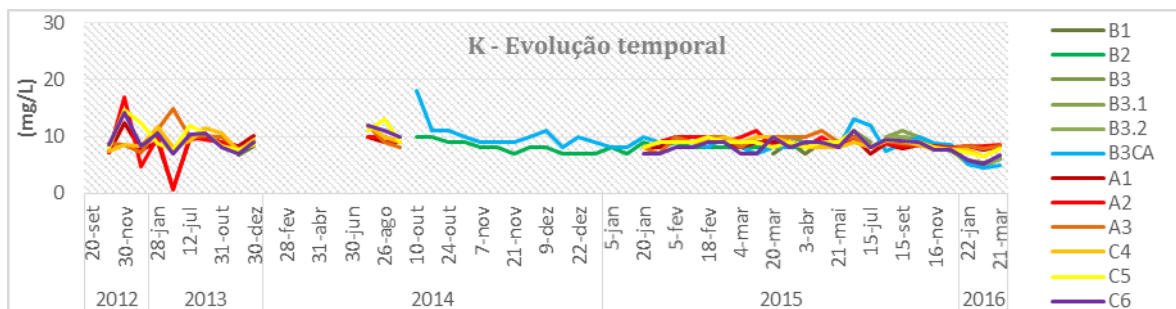


Figura 6.16 Evolução temporal do K em função dos pontos de amostragem

Os catiões não apresentam, em termos globais, variações muito expressivas ao longo do tempo, sendo o Na, a variável para o qual se verificam menores oscilações nos valores, inclusive entre os diferentes pontos. Na Figura 6.17 e Figura 6.18 apresentam-se os dados relativos à evolução temporal do Fe e Mn nos diferentes pontos do TP.

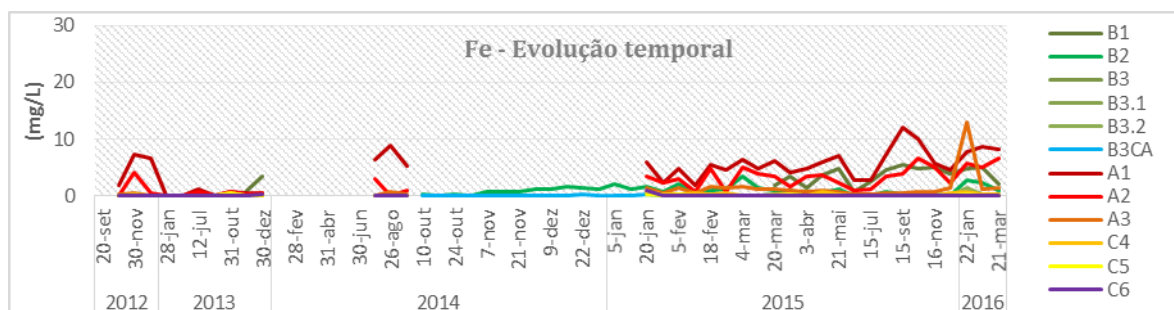


Figura 6.17 Evolução temporal do Fe em função dos pontos de amostragem

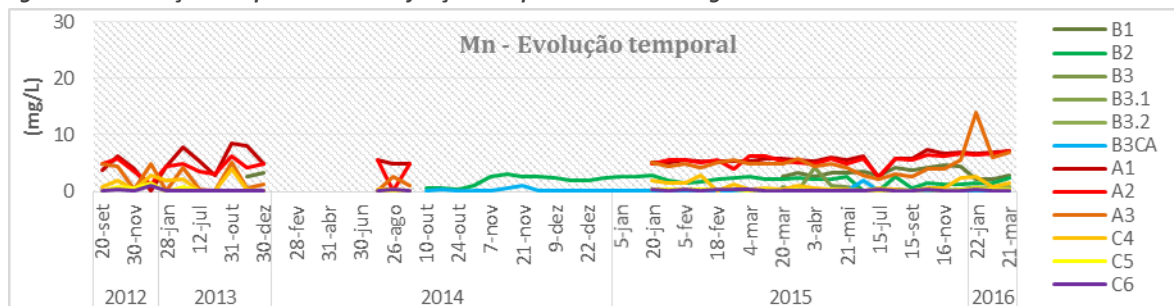


Figura 6.18 Evolução temporal do Mn em função dos pontos de amostragem

Relativamente à evolução espacial da concentração destes catiões podemos distinguir dois grupos principais de acordo com o seu comportamento. Os catiões Ca (Figura 6.19 e Figura 6.20), Na (Figura 6.21 e Figura 6.22) e K (Figura 6.23 e Figura 6.24) que apresentam, genericamente, um comportamento estável ao longo do TP e nos dois trajectos. O Na tem valores abaixo do limite legal 200 mg.L⁻¹ estabelecido na legislação nacional.

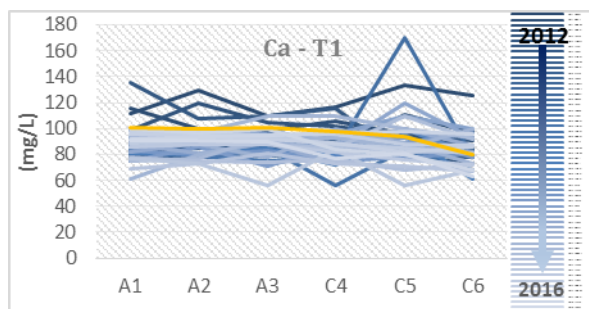


Figura 6.19 Evolução espacial do Ca no T1

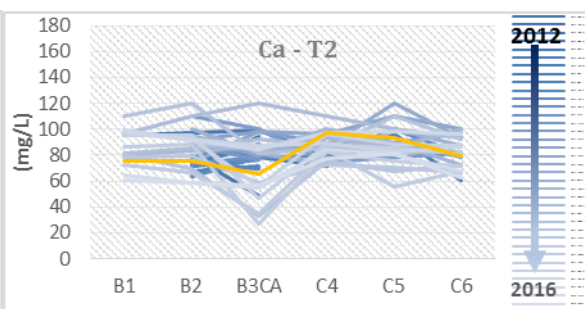


Figura 6.20 Evolução espacial do Ca no T2

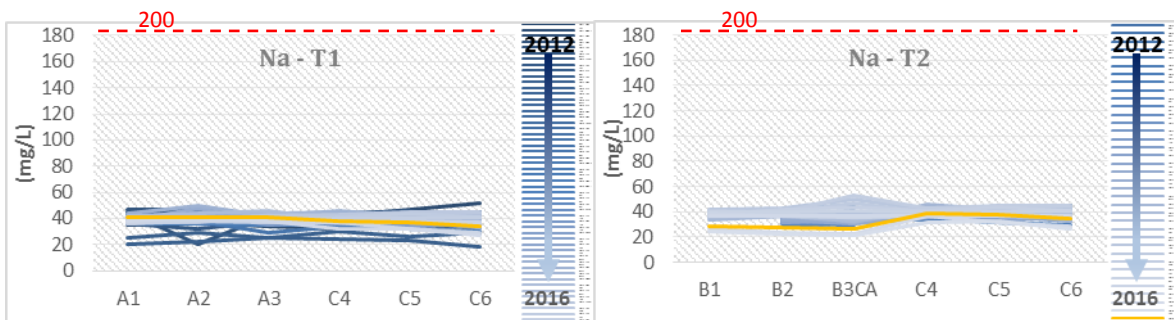


Figura 6.21 Evolução espacial do Na no T1

Figura 6.22 Evolução espacial do Na no T2

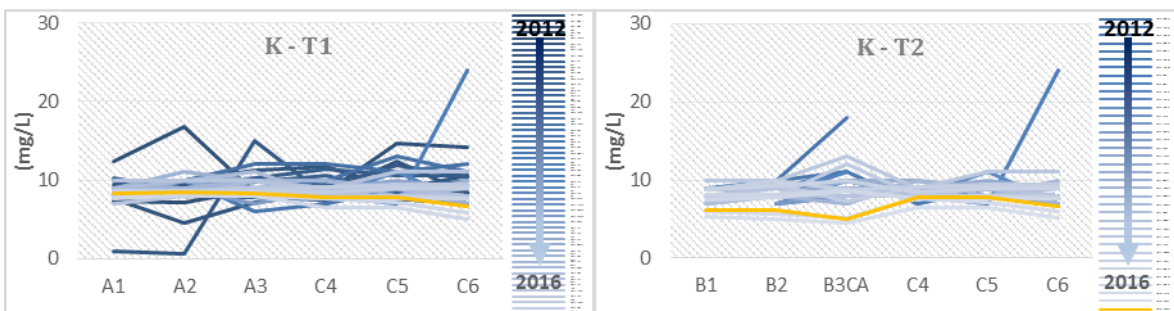


Figura 6.23 Evolução espacial do K no T1

Figura 6.24 Evolução espacial do K no T2

O outro grupo de variáveis inclui os catiões Fe (Figura 6.25 e Figura 6.26) e Mn (Figura 6.27 e Figura 6.28). Estas apresentam uma diminuição considerável das suas concentrações ao longo do percurso, sendo que a diminuição mais acentuada ocorre logo no início de ambos os trajectos, obtendo valores baixos na confluência dos trajectos (C4) e mantendo depois essas concentrações estáveis até ao fim do percurso, indicando a sua precipitação nestas partes do tratamento passivo. De notar que, na generalidade existe uma maior amplitude de valores nas amostragens mais antigas (cores mais escuras) e uma maior estabilidade nos valores mais recentes (cores mais claras). O Fe e Mn apresentam por vezes valores acima dos limites legais estabelecidos para ACH (0,2 e 0,05 mg L⁻¹, respectivamente), no entanto na última amostragem (a laranja) encontram-se dentro dos limites legais.

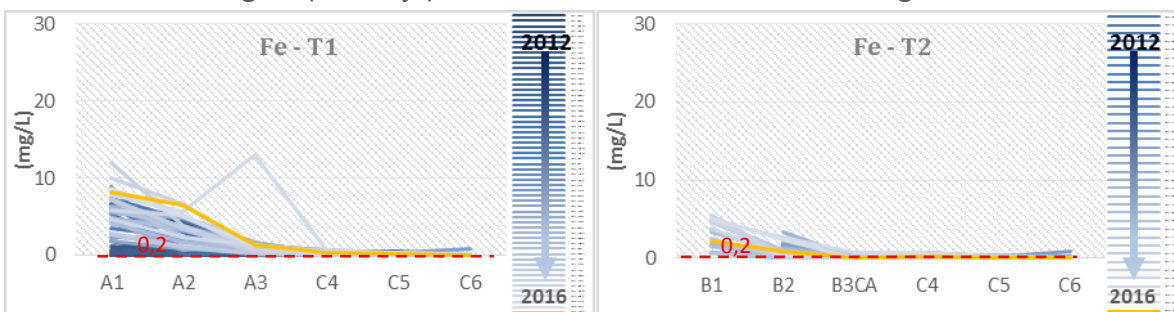


Figura 6.25 Evolução espacial do Fe no T1

Figura 6.26 Evolução espacial do Fe no T2

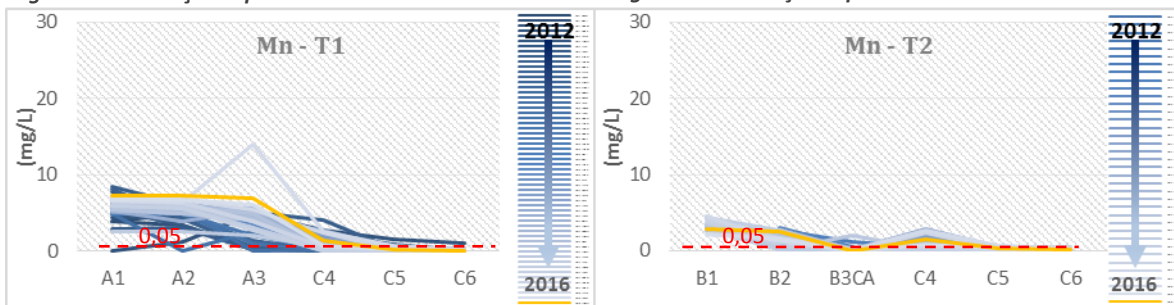


Figura 6.27 Evolução espacial do Mn no T1

Figura 6.28 Evolução espacial do Mn no T2



6.1.3 Aniões

De acordo com os resultados das análises das águas do sistema passivo, os aniões mais expressivos são os bicarbonatos (HCO_3^-) (Figura 6.29) com concentrações na ordem dos 350 mg L^{-1} , seguidos dos sulfatos (SO_4^{2-}) (Figura 6.30) com teores médios de 100 mg L^{-1} e dos cloretos (Cl^-) (Figura 6.31), cujas concentrações médias rondam os 50 mg L^{-1} . Durante a fase de compilação dos resultados foram detectadas, para os períodos de Julho 2013 a Agosto de 2014, algumas anomalias nas determinações destes aniões, como é visível nas Figuras 6.23, 6.24 e 6.25. Na fase inicial da monitorização da qualidade das águas também eram analisados os fosfatos, brometos, fluoretos, nitratos e nitritos que, por apresentarem valores muito baixos e haver um número reduzido de amostras, foram desconsiderados no estudo da avaliação global do sistema.

Da análise da variação temporal das concentrações dos aniões estudados, pode-se observar que o período correspondente aos anos de 2012 e 2013 é aquele que apresenta maiores oscilações nas concentrações dos aniões analisados. A partir de outubro de 2014, aquando da construção dos pontos intermédios, assiste-se a uma estabilização dos valores das concentrações, com a excepção para as concentrações dos HCO_3^- que evidenciam algumas variações a partir de maio de 2015 (Figura 6.29).

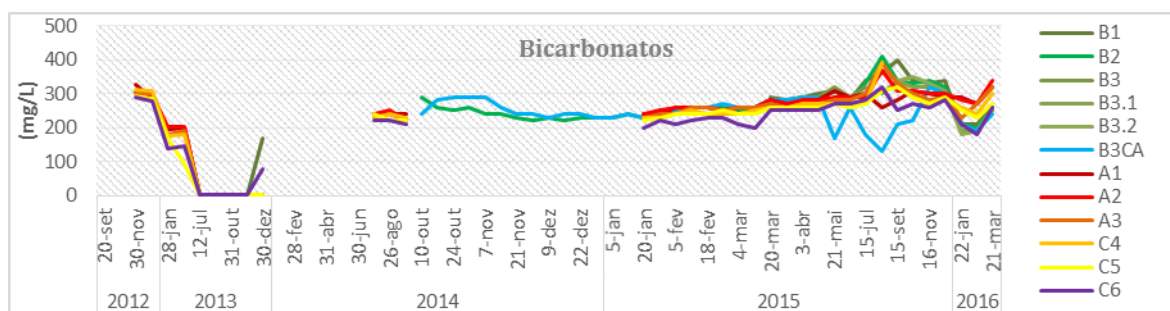


Figura 6.29 Evolução temporal dos HCO_3^- em função dos pontos de amostragem

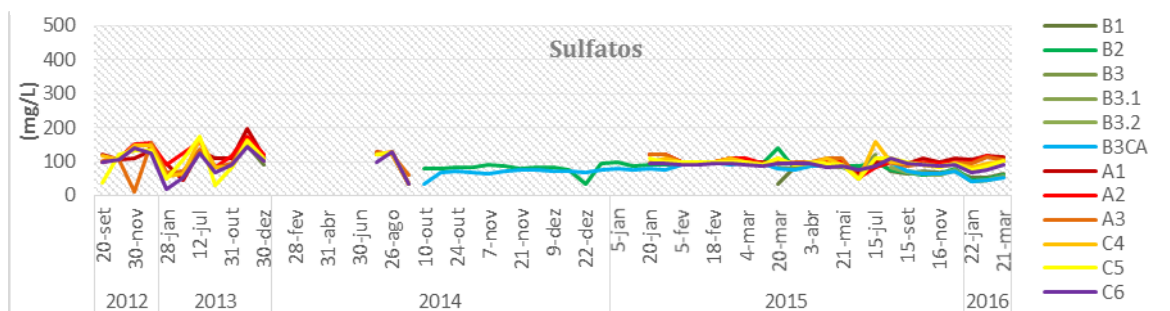


Figura 6.30 Evolução temporal dos SO_4^{2-} em função dos pontos de amostragem

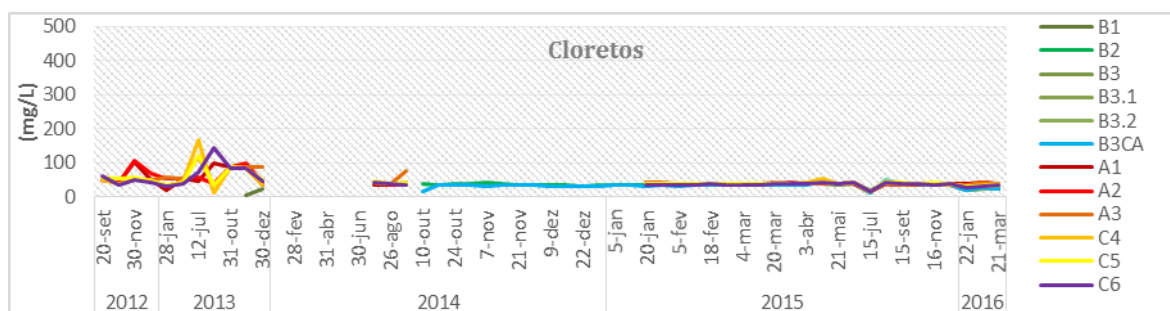


Figura 6.31 Evolução temporal dos Cl^- em função dos pontos de amostragem



A análise espacial do comportamento dos aniões estudados revela uma tendência geral para a estabilização ao longo do TP. Os HCO_3^- apresentam em ambos os trajectos (Figura 6.32 e Figura 6.33), uma ligeira diminuição, sendo mais pronunciada no B3CA (tanque com o carvão activado). O SO_4^{2-} apresenta um comportamento de estabilização nos dois trajectos (Figura 6.35 e Figura 6.34) assim como os Cl^- (Figura 6.36 e Figura 6.37).

Embora os comportamentos em ambos os trajectos T1 e T2 sejam semelhantes verifica-se que os valores absolutos das concentrações são, em regra, inferiores nos pontos intermédios em comparação com os pontos iniciais. É notório um ligeiro aumento das concentrações no T2 aquando da junção dos dois caudais nos pontos finais (C4, C5 e C6), que pode ser explicado devido ao facto de o caudal inicial ser cerca de seis vezes superior ao caudal dos pontos intermédios. Os valores de SO_4^{2-} e Cl^- encontram-se dentro dos limites legais estabelecidos por lei para águas de consumo humano (250 mg L^{-1}). Não existem, no entanto, critérios estabelecidos para os HCO_3^- . As amostragens estão assinaladas com cores progressivamente mais escuras consoante a sua antiguidade, estando a amostragem mais recente assinalada a laranja no gráfico.

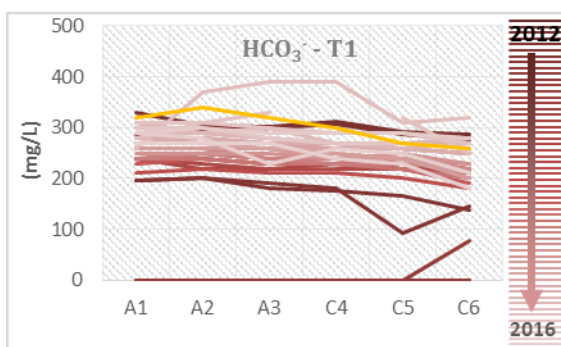


Figura 6.32 Evolução espacial dos HCO_3^- no T1

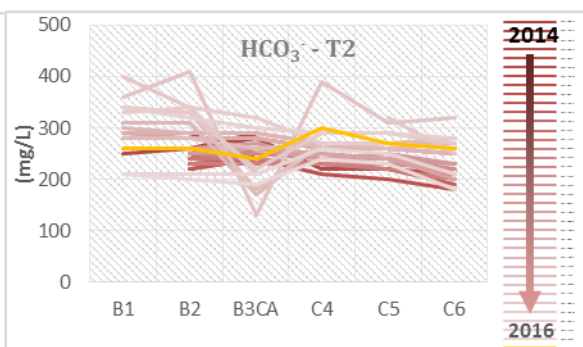


Figura 6.33 Evolução espacial dos HCO_3^- no T2

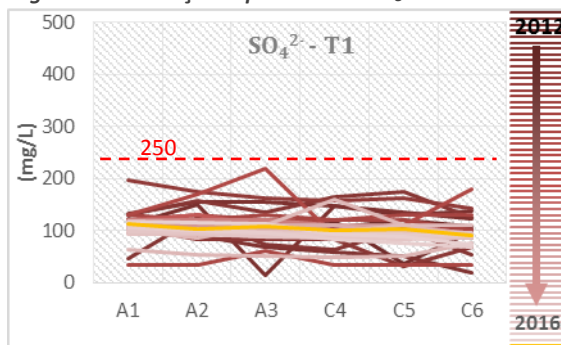


Figura 6.35 Evolução espacial dos SO_4^{2-} no T1

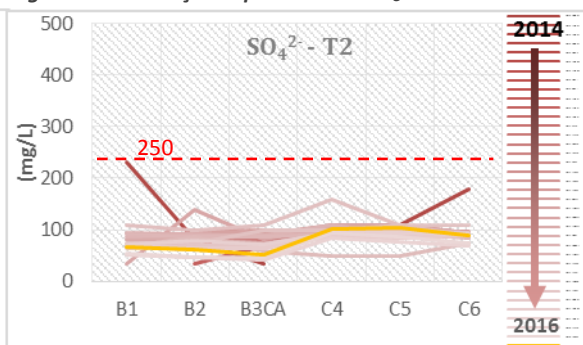


Figura 6.34 Evolução espacial dos SO_4^{2-} no T2

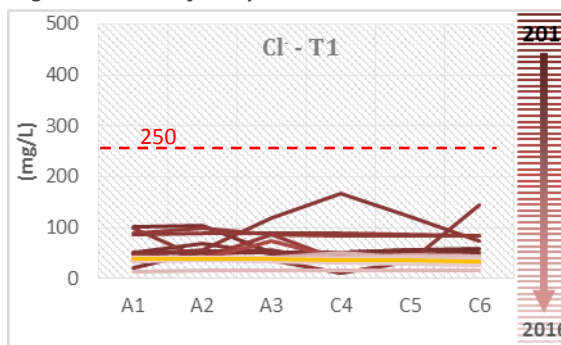


Figura 6.36 Evolução espacial dos Cl^- no T1

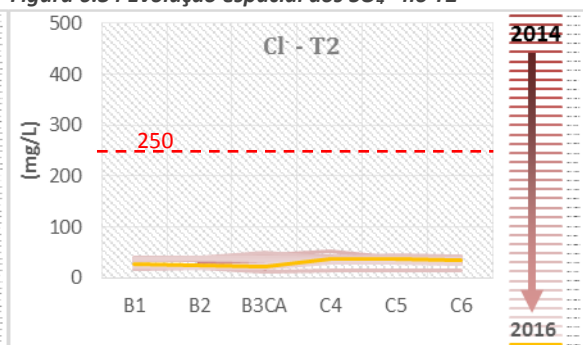


Figura 6.37 Evolução espacial dos Cl^- no T2



6.1.4 Radionuclídeos

O plano de monitorização prevê o controlo das concentrações de radionuclídeos no sistema passivo, com a medição da actividade dos isótopos ^{226}Ra , ^{234}U e ^{238}U , assim como a partir da determinação da actividade dos isótopos de U através da concentração do urânio total (Ut).

Os valores medidos da actividade do Ra em ambos os trajectos (T1 e T2) situa-se abaixo de 1 Bq L^{-1} e, por vezes, abaixo do limite de detecção. O mesmo intervalo de valores foi também observado para os isótopos de U no T1. No entanto, no T2, os isótopos ^{234}U e ^{238}U apresentam um valor médio de 4 Bq L^{-1} . Os valores de Ut variam desde o valor máximo, registado em 20 de Dezembro de 2012 em C4, de cerca de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, até valores abaixo do limite de detecção do método na última amostragem nos pontos iniciais (A1, A2 e A3).

Rádio

A evolução temporal do Ra nas águas do TP, em função dos pontos de amostragem (Figura 6.38), revela estabilidade nas suas concentrações para o período considerado, com várias das amostras a apresentarem valores abaixo do limite de detecção.

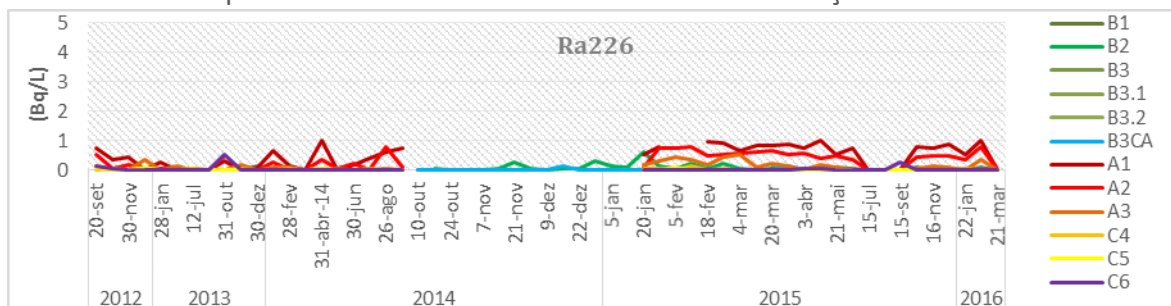


Figura 6.38 Evolução temporal do ^{226}Ra em função dos pontos de amostragem

A variação espacial deste isótopo evidencia uma actividade progressivamente menor ao longo do tratamento passivo, com um comportamento similar ao Fe e ao Mn. De acordo com a Figura 6.39 apresenta uma diminuição acentuada dos valores nos Pi (Figura 6.39) no T1, e o mesmo comportamento, embora menos acentuado, no T2 (Figura 6.40). O ligeiro aumento verificado entre os pontos C5 e C6 poderá ser explicado pela existência de uma PRB de Barite entre estes dois pontos que eventualmente poderia libertar num episódio pontual parte do Ra adsorvido anteriormente. Os valores actuais de Ra (assinalados a laranja) encontram-se abaixo do limite legal para águas de consumo humano, estabelecido em $0,5 \text{ Bq L}^{-1}$. As amostragens estão assinaladas com cores progressivamente mais escuras consoante a sua antiguidade.

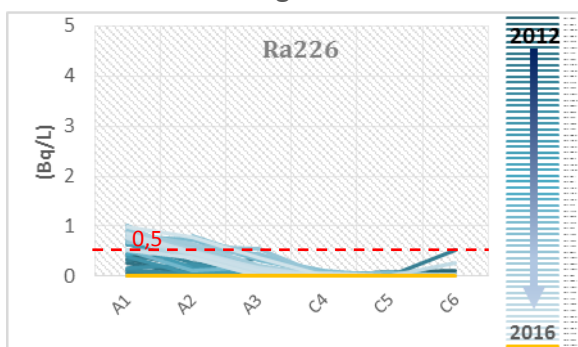


Figura 6.39 Evolução espacial do ^{226}Ra no T1

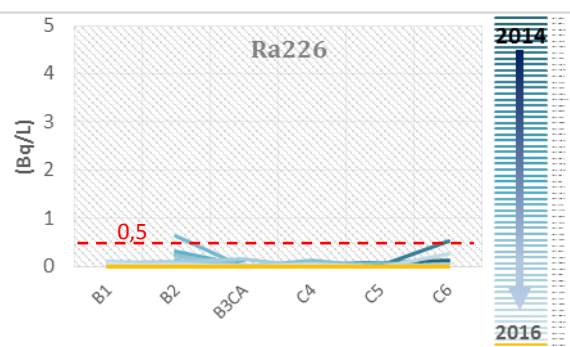


Figura 6.40 Evolução espacial do ^{226}Ra no T2

Urânio Total (Ut)

O U apresenta comportamentos díspares entre os dois trajectos, tanto em termos temporais como espaciais. No T1, observa-se uma maior concentração de U nos Pf (C4, C5 e C6), mas pronunciada em 2012, no entanto, verifica-se uma clara diminuição dos valores de U até Junho de 2014 (Figura 6.41), dois meses antes da finalização da construção do T2. Posteriormente, as concentrações de U mantêm-se estáveis em todos os pontos de amostragem do T1. O comportamento deste elemento no T2 (Figura 6.42), onde se inserem os pontos intermédios, evidencia um carácter cíclico, relacionado com o caudal de descarga da exsurgência B1 que aumenta o seu caudal e por sua vez o aumento das concentrações nos períodos de final de Inverno e início da Primavera e a sua subsequente diminuição do caudal e das concentrações nos meses de Verão.

Pela análise da Figura 6.43 podemos observar a evolução das concentrações nos dois trajectos ao longo do tempo, em função de todos os pontos.

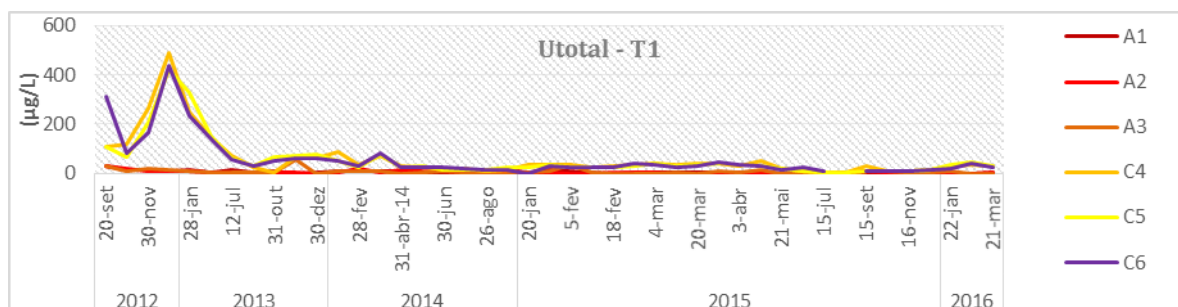


Figura 6.41 Evolução temporal do Ut no T1 em função dos pontos de amostragem

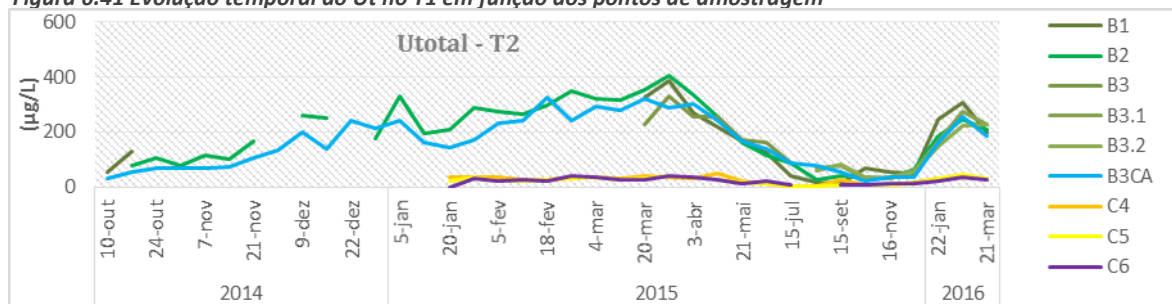


Figura 6.42 Evolução temporal do Ut no trajecto 2 em função dos pontos de amostragem

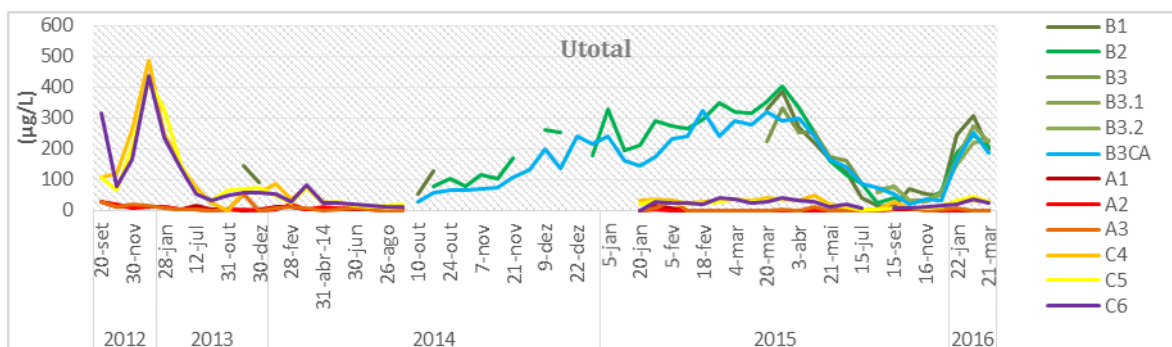


Figura 6.43 Evolução temporal do Ut no TP em função dos pontos de amostragem

Na Figura 6.44 são apresentadas as médias móveis (MM) das concentrações de U, apresentando também os valores reais a tracejado. Esta figura evidencia uma aparente tendência cíclica na evolução das concentrações de U total, com os valores mais elevados

em Março e os mais baixos nos meses de Verão. As elevadas concentrações nas amostragens de 2012 nos Pf devem ter sido resultado da exsurgência do B1 que ainda não havia sido canalizada e poderia ter contribuído para aumento da concentração nas bacias finais C4, C5 e C6, pois os valores dos Pi são baixos quando comparados com os dos Pf. Outra hipótese seria que a dispersão do U nos Pi ser feita de forma particulada e posteriormente ser dissolvido na água.

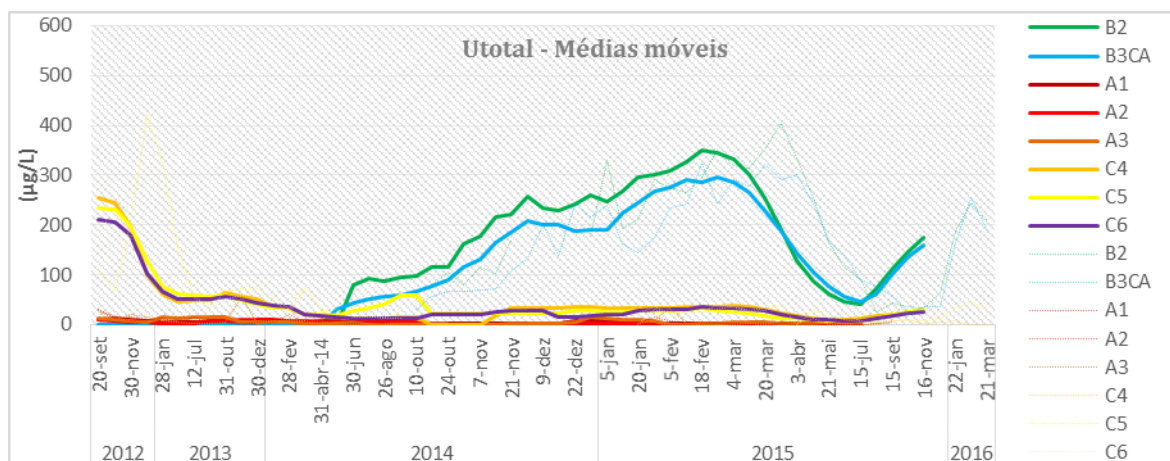


Figura 6.44 Evolução temporal das MM relativas Ut no TP em função dos pontos de amostragem

Também a evolução espacial do sistema, no que diz respeito aos teores de Uttotal, apresenta discrepâncias no comportamento ao longo dos dois trajectos. No T1 (Figura 6.45) observa-se um aumento das concentrações ao longo do TP, embora com o passar do tempo as concentrações de Uttotal tenham vindo a diminuir e a estabilizar, tal como referido anteriormente. Uma hipótese para esse aumento poderá advir da contribuição de uma exsurgência secundária (agora integrado no TP como B1) para o sistema, aumentando as concentrações de Uttotal nos Pf. Nas amostragens mais recentes os valores mais elevados neste trajecto situam-se na ordem dos $30 \mu\text{g L}^{-1}$, abaixo dos limites de qualidade de ACH.

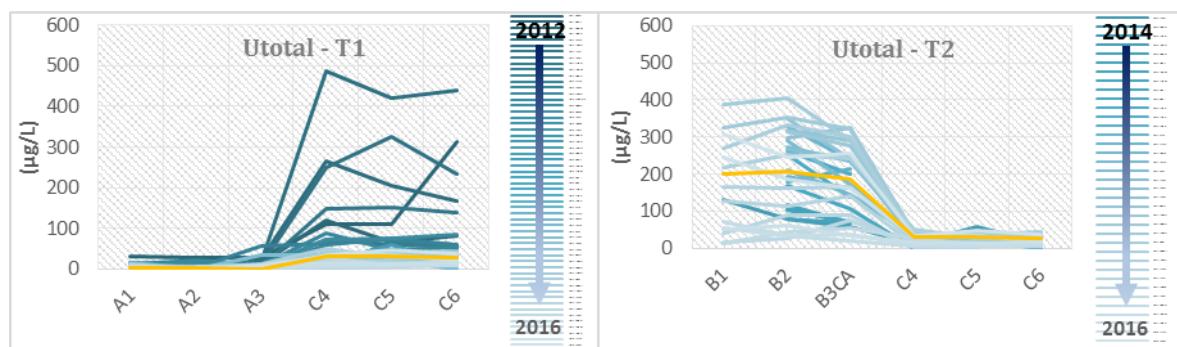


Figura 6.45 Evolução espacial do Ut no T1

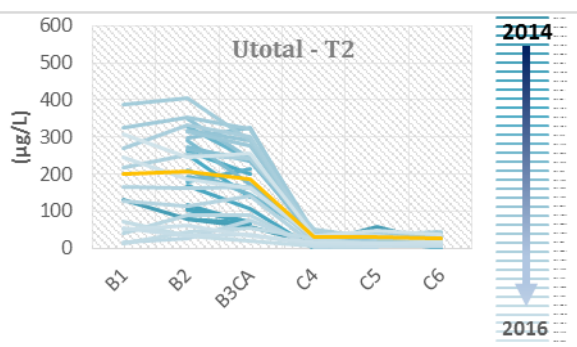


Figura 6.46 Evolução espacial do Ut no T2

No T2 (Figura 6.46), observa-se o comportamento inverso, ou seja, ao longo do T2 assiste-se à clara diminuição dos valores de concentração de U, tal como era expectável. Os valores médios dos Pm deste trajecto situam-se nos $200 \mu\text{g L}^{-1}$, valores muito acima dos valores registados nos Pi. No entanto, é de realçar que o caudal nos Pm é de cerca 6 vezes inferior ao caudal do T1. Calculando o balanço mássico do ponto B1 e C4, obtemos um valor da mesma ordem de grandeza para a concentração medida no C4, ou seja, $26,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para o valor real de $31 \mu\text{g L}^{-1}$.



Isótopos de Urânio

O comportamento da variação temporal das actividades do ^{238}U (Figura 6.47) e do ^{234}U (Figura 6.48) é em tudo semelhante ao U , assim como os seus comportamentos em termos espaciais: ^{238}U (Figura 6.49 e Figura 6.50) e ^{234}U (Figura 6.52 e Figura 6.51). Os Pi apresentam frequentemente valores abaixo do limite de detecção, os Pf apresentam uma diminuição temporal para valores perto de 1 Bq L^{-1} . Os Pm apresentam valores mais elevados, chegando frequentemente aos 4 Bq L^{-1} . No entanto, actualmente, em todo o TP os valores das actividades destes isótopos são inferiores aos limites legais estabelecidos para água de consumo humano: $2,8 \text{ Bq L}^{-1}$ para ^{234}U e $3,0 \text{ Bq L}^{-1}$ para ^{238}U , valores mais conservativos do que os que o TP tem como referência.

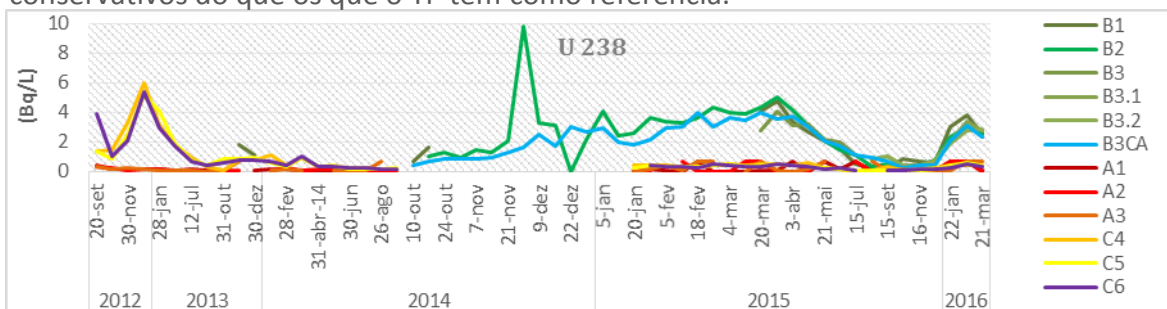


Figura 6.47 Evolução temporal do ^{238}U em função dos pontos de amostragem

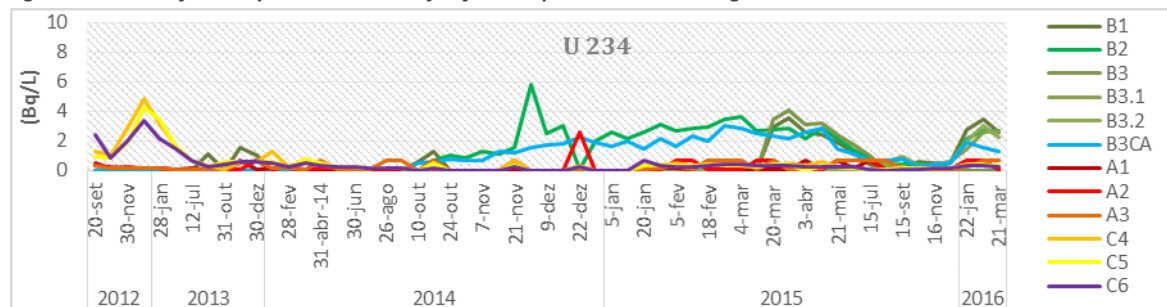


Figura 6.48 Evolução temporal do ^{234}U em função dos pontos de amostragem

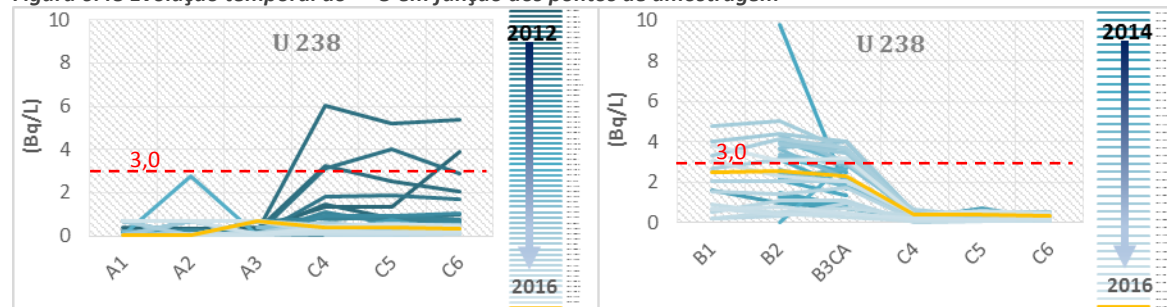


Figura 6.49 Evolução espacial do ^{238}U no T1

Figura 6.50 Evolução espacial do ^{238}U no T2

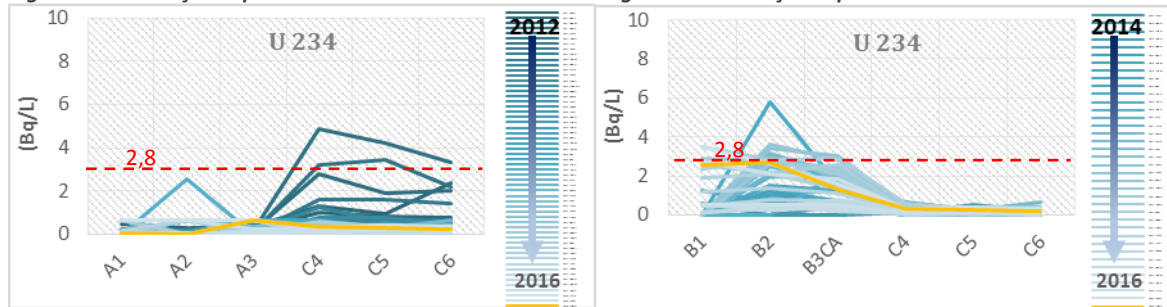


Figura 6.52 Evolução espacial do ^{234}U no T1

Figura 6.51 Evolução espacial do ^{234}U no T2



6.2 Tratamento estatístico bivariado dos dados

6.2.1 Matrizes de correlação

A relação entre duas variáveis não implica necessariamente causa-efeito. Diz-se que há correlação entre duas variáveis quando, a um aumento da concentração de uma, corresponde um aumento ou diminuição no teor de outra (Frizzo et al.,2007).

Foram calculadas as matrizes de correlação em cada um dos pontos de amostragem, usando os dados de monitorização do TP. Obtiveram-se, portanto, onze matrizes de correlação (Anexo 5) entre os elementos que foram analisados sistematicamente (Ca, Fe, K, Mn, Na, SO₄, HCO₃, Cl, ²²⁶Ra, Ut, ²³⁴U e ²³⁸U). Foram assinaladas as correlações mais significativas, as quais são apresentadas na Tabela 6.2 onde se assinalam as correlações com valores acima de |0,5| e as correlações fortes (valores acima de |0,7|).

Tabela 6.2 Coeficientes de correlação mais significativos para um nível de significância de 95%

	T1							T1							
	A1	A2	A3	C4	C5	C6		B1	B2	B3CA	B3.1	B3.2	C4	C5	C6
Na - Ca	0,55	-0,02	0,55	0,65	0,60	0,47	Na - Ca	-0,42	0,55	-0,36	0,86	0,91	0,65	0,60	0,47
HCO ₃ - Fe	0,68	0,56	0,38	0,25	0,00	0,08	HCO ₃ - Fe	0,57	-0,54	-0,29	-0,80	-0,65	0,25	0,00	0,08
HCO ₃ - Ca	0,45	0,55	0,51	0,46	0,50	0,48	HCO ₃ - Ca	0,63	0,32	0,77	0,98	0,92	0,46	0,50	0,48
HCO ₃ - Cl	-0,49	-0,41	-0,75	-0,44	-0,61	-0,73	HCO ₃ - Cl	-0,54	0,35	0,13	0,87	0,87	-0,44	-0,61	-0,73
HCO ₃ - Ra	0,50	0,26	0,29	-0,05	-0,21	-0,36	HCO ₃ - Ra	0,50	-0,32	0,09	0,00	0,25	-0,05	-0,21	-0,36
Na - K	0,00	0,23	0,44	0,21	0,30	0,62	Na - K	0,13	0,84	0,63	0,98	0,98	0,21	0,30	0,62
Mn - Fe	0,00	0,59	0,67	0,48	0,17	0,24	Mn - Fe	0,21	0,46	0,46	0,47	0,62	0,48	0,17	0,24
U ₂₃₄ - U ₂₃₈	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,98	U ₂₃₄ - U ₂₃₈	1,00	0,95	0,88	1,00	0,99	0,99	0,99	0,98
U _{total} - U ₂₃₄	-0,08	-0,19	-0,11	0,98	0,99	0,97	U _{total} - U ₂₃₄	-0,01	0,93	0,88	0,99	0,99	0,98	0,99	0,97
U _{total} - U ₂₃₈	-0,06	-0,05	0,14	0,99	1,00	1,00	U _{total} - U ₂₃₈	0,09	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00

Correlações positivas

Correlações fortes
Correlação

Correlações negativas

Correlações fortes
Correlação

As correlações fortes entre os isótopos de U existem em todos os pontos, com a excepção dos Pi e o B1, que não apresentam correlações. Os bicarbonatos apresentam o maior número de correlações dentro do TP, e as mais consistentes. São ainda relevantes as correlações entre o Fe e o Mn.

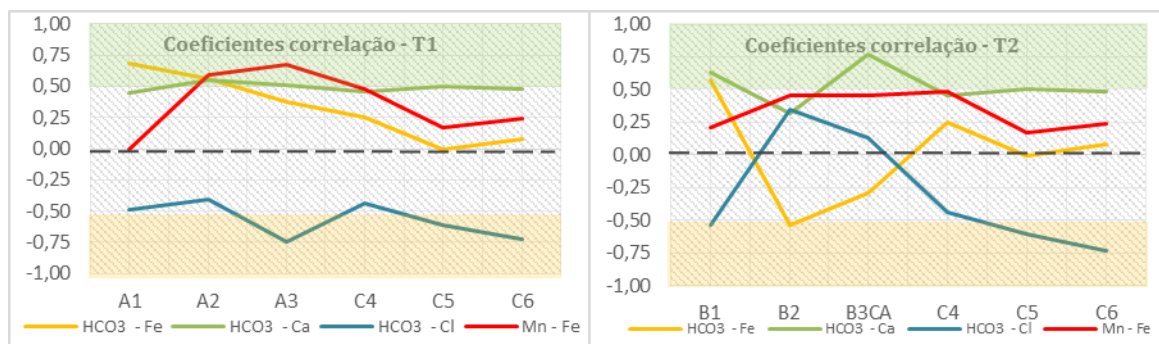


Figura 6.53 Evolução dos coeficientes de correlação nos pontos do T1 e T2

6.3 Modelo conceptual subterrâneo

Como forma de caracterização do subsolo no TPP4, procedeu-se à recolha de informação disponível do local nos registos da mina, obtendo-se perfis e plantas das galerias. Foram tratados os dados de campo da campanha de prospecção geofísica pelo método de resistividade eléctrica, disponibilizados pela EDM (EDM, 2014), realizada a 16 de Junho de 2014, aquando da construção dos pontos intermédios. O perfil 9 (Figura 6.54) mostra a existência uma zona de baixa resistividade (80m) correspondendo à localização do A1 e o local da primeira exsurgência, assim como, aos 100m, a ocorrência de uma outra zona de baixa resistividade corresponde à segunda exsurgência B1. Aos 120m pode-se verificar a base da bacia C4 com uma resistividade maior devido à compactação para sua colocação.

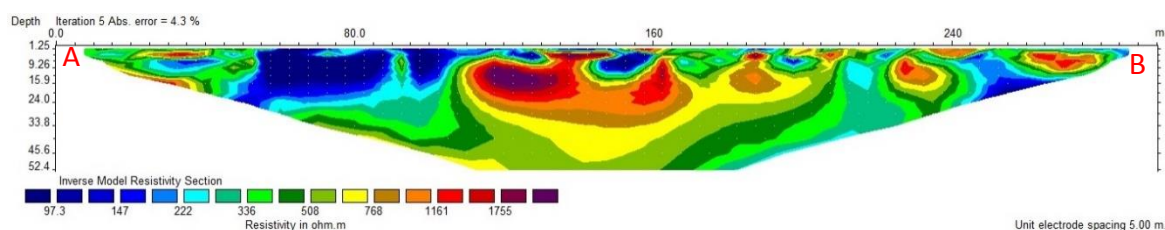


Figura 6.54 Perfil 9 de resistividade eléctrica na zona do TP, correspondendo em traços gerais ao Perfil D (80m – 160m)

Foi feito o cruzamento dos perfis P9 e P8 (Figura 6.55), obtendo-se uma figura tridimensional (Figura 6.56), onde se pode verificar que os locais de mais baixa resistividade (90 a 150 ohm.m) correspondem à localização esperada do nível 1 da mina, bem como a sua direcção, perpendicular ao Perfil 9. A Figura 6.57 representa o perfil de resistividade eléctrica P9 e um corte em perfil dos tanques TP paralelos a este perfil.

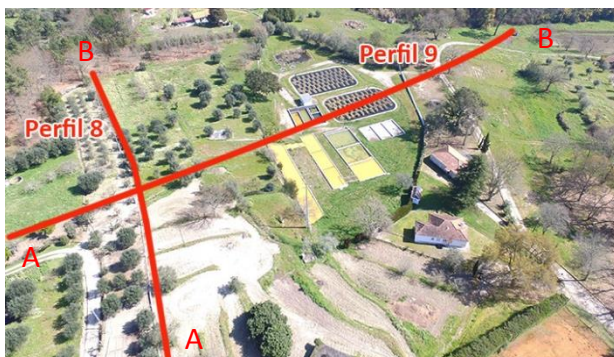


Figura 6.55 Localização dos perfis de resistividade eléctrica na zona do TPP4

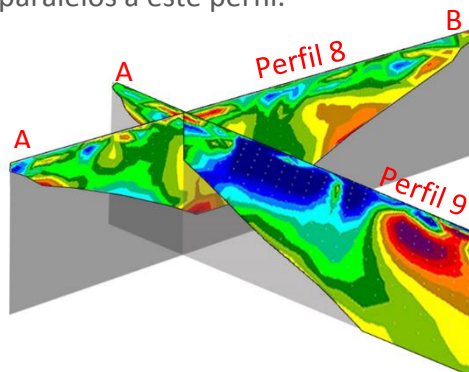


Figura 6.56 Perfis de resistividade eléctrica na zona do TPP4

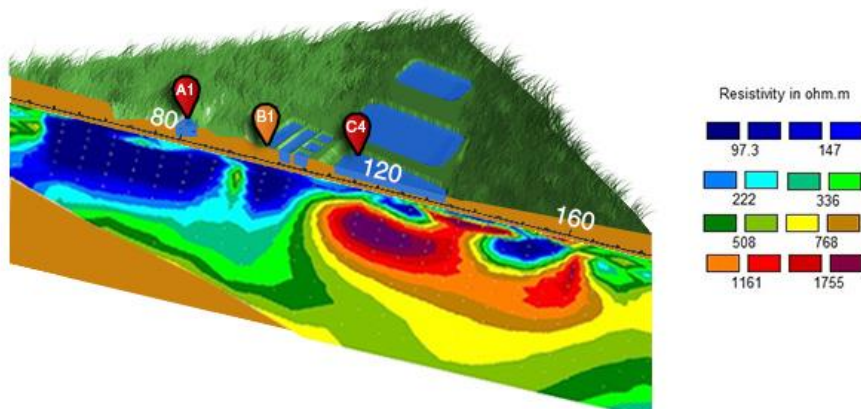


Figura 6.57 Interpretação em profundidade do Perfil 9 do TPP4

Foram ainda, analisados os tarolos de sondagens efectuadas aquando a construção de piezómetros de controlo no TP, designados de PP4A (40m de profundidade e ralos dos 20m aos 40m) e PP4B (50m de profundidade e ralos dos 30m aos 40m), e elaborada a estratigrafia de ambos.

Ambos os perfis (Figura 6.58) apresentam um nível superior constituído por granito muito alterado e desagregado (saibro). O granito de grão médio, porfírico e de duas micas é a litologia dominante. Encontrando-se este mais ou menos alterado e frequentemente com diaclasses. Ocorre ainda um pequeno veio de quartzo jaspóide no PP4B.

Pela sua análise pode-se obter a confirmação da existência do nível 1 das galerias da mina sensivelmente aos 25m de profundidade. Assinalado a verde, encontra-se uma camada, semelhante nas duas sondagens, onde ocorrem blocos de granito arredondados de pequenas dimensões provavelmente representando material de enchimento, concordante com a hipótese de enchimento hidráulico a que o Poço 4 terá sido sujeito. Hidrogeologicamente, a circulação de água subterrânea dá-se através das discontinuidades ou através do solo de alteração residual. (Cruz et al., 2009)

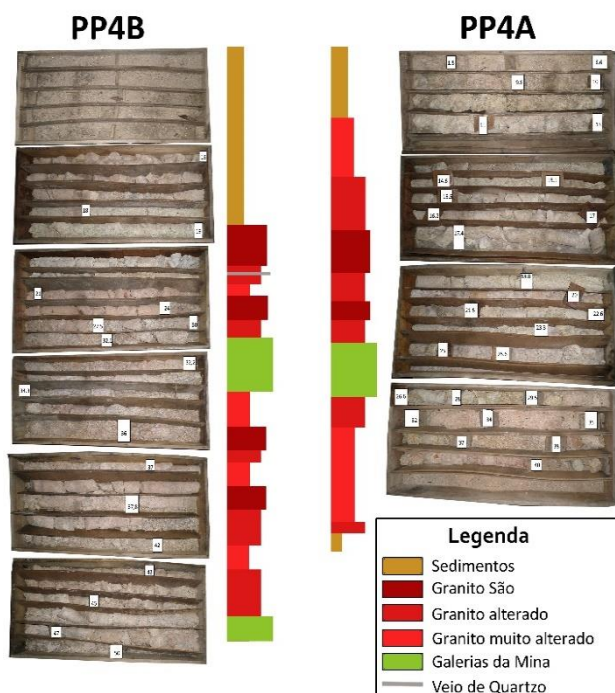


Figura 6.58 Estratigrafia baseada nos tarolos de sondagens dos piezómetros PP4A e PP4B do TPP4

Por conseguinte, os dados obtidos pelos perfis geofísicos (Perfil 8 e 9) foi intercalada a informação estratigráfica obtida pelo estudo dos tarolos resultantes da construção dos piezómetros PP4A no local do TP e a informação hidrológica disponível na EDM e noutros estudos efectuados (Carvalho et al., 2006; Cruz et al., 2009), obtendo-se um modelo esquemático de interpretação geológica em profundidade (Figura 6.59).



Figura 6.59 Interpretação em profundidade do Perfil 9 do TPP4 e da Sondagem PP4A

6.4 Caracterização

6.4.1 Águas

Os dados das análises químicas dos elementos dissolvidos (aniões e catiões maiores) foram projectados no diagrama de Piper (Piper, 1944). De acordo com a informação da Figura 6.60, as águas apresentam uma fácies hidroquímica dominante do tipo Bicarbonatada cálcica ($\text{HCO}_3\text{-Ca}$), onde apenas quatro das 23 análises químicas históricas não possuem um erro de balanço inferior a 10%. As amostras históricas estão projectadas no diagrama a cinzento enquanto as correspondentes à campanha realizada no âmbito deste trabalho são projetadas a diferentes cores (a vermelho valores dentro do TP)

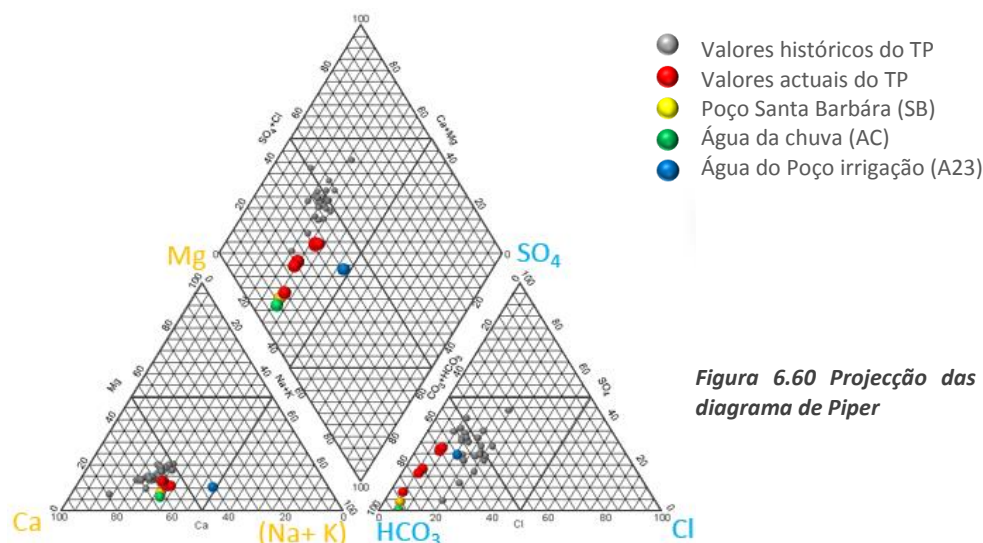


Figura 6.60 Projeção das águas do TP no diagrama de Piper

A projecção dos dados no diagrama de Ficklin (Ficklin et al., 1992), mostra que as águas apresentam carácter neutro com baixas concentrações de metais (Figura 6.61). Constata-se um aumento das concentrações de metais dos valores actuais (assinalados a vermelho). Os resultados obtidos são semelhantes aos encontrados noutros estudos realizados na região (Carvalho et al., n.d.; Cruz, n.d.; Neiva et al., 2015; Oliveira et al., 2014)

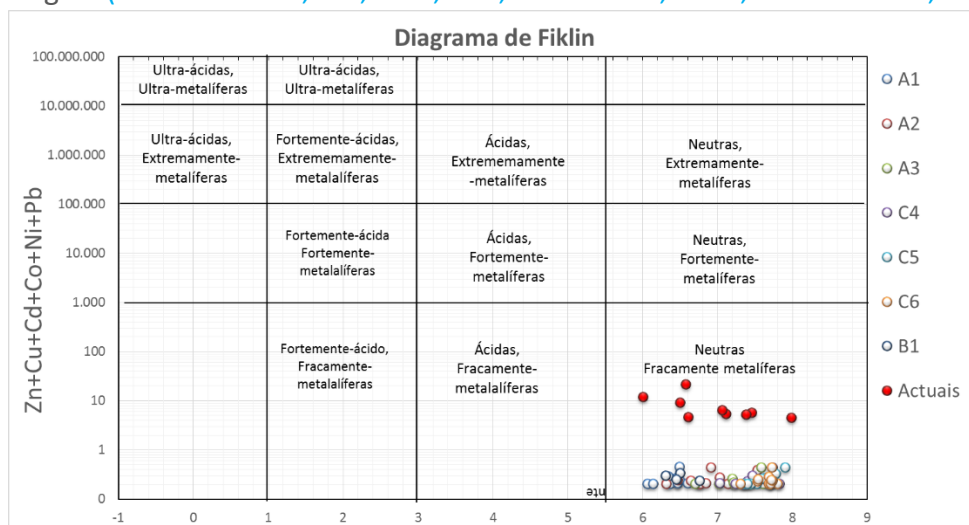


Figura 6.61 Projeção das águas do TP no diagrama de Ficklin (os valores da campanha do estágio assinalados a vermelho)



Ainda no âmbito deste estágio, foi efectuada a análise do U nas fracções particuladas e dissolvidas das amostras de água, analisando-se os filtros usados para a filtração das amostras. Constatou-se que a componente particulada não é relevante pelo que se pode afirmar que a dispersão do U é feita maioritariamente na forma dissolvida. A comparação entre os métodos ICP-MS (usado na campanha do estágio) e a Cintilação líquida (CL) (método usado pela monitorização da EDM), apresentam semelhanças no T1 (Figura 6.62), embora no T2 (Figura 6.63) haja alguma discrepância entre as duas análises. A amostragem das campanhas da EDM e do estágio foram realizadas nos dias 21 Março e 23 Março de 2016 respectivamente, sem episódios de precipitação decorridos entre essas datas.

No entanto, observa-se o mesmo comportamento do U nos dois trajectos, já indicados com a análise aos dados da monitorização em contínuo da EDM efectuada no 6.1.4.

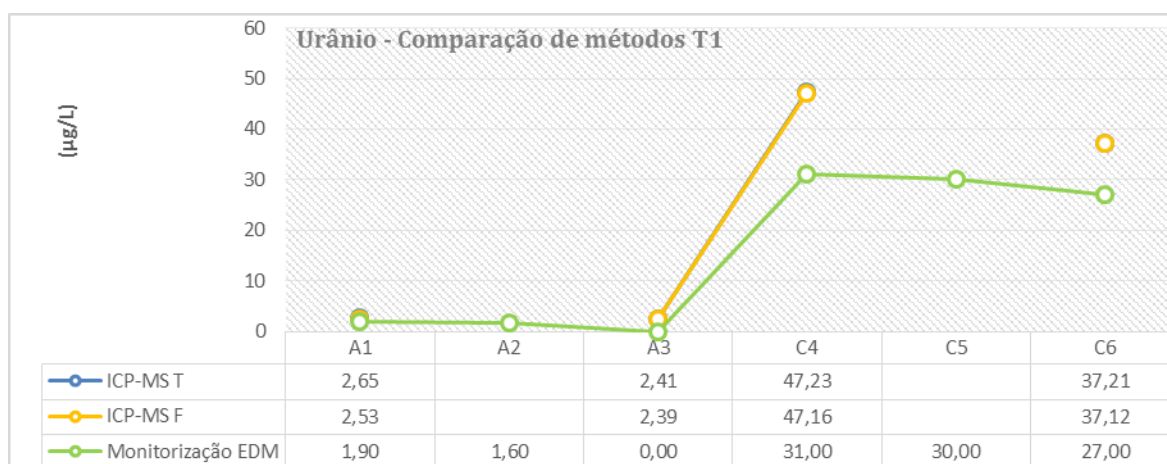


Figura 6.62 Concentração de U no T1 usando diferentes métodos

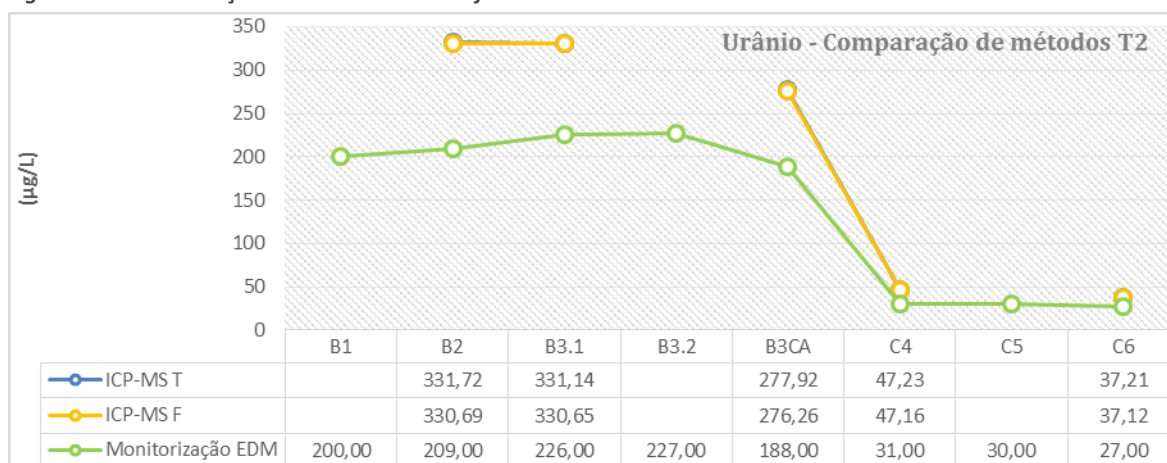


Figura 6.63 Concentração de U no T2 usando diferentes métodos

Analisando as assinaturas geoquímicas dos elementos dissolvidos, entre os pontos mais relevantes (Figura 6.64), podemos concluir que existe uma semelhança entre os resultados obtidos nas amostras representativas dos pontos do TP e do Poço principal da mina (SB), e nada semelhante entre os resultados do local P23 (amostra representativa da água subterrânea), ou com a água da chuva recolhida no local (UAC). De notar que a amostra P23 contém níveis de nitratos na ordem dos 40 mg L⁻¹, não excedendo valores das normas de qualidade para águas de consumo humano, resultado provavelmente de fertilizantes usados na área agrícola em que se insere.

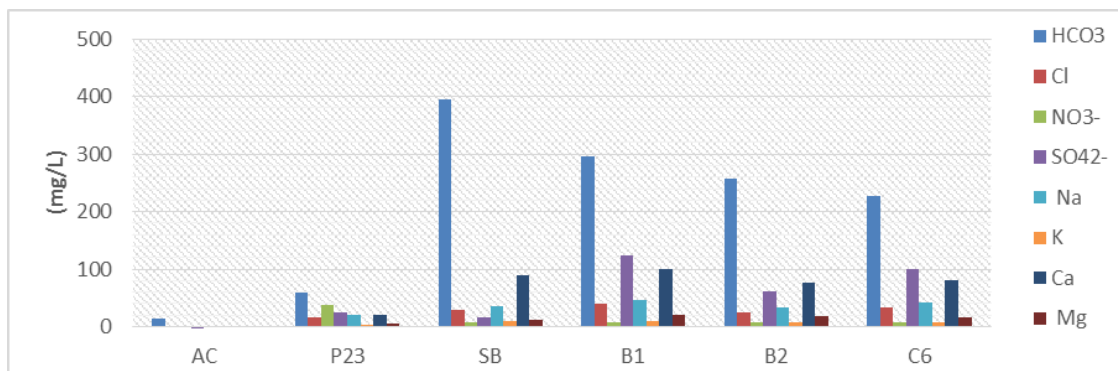


Figura 6.64 Concentrações dissolvidas dos elementos maiores nos pontos mais relevantes amostrados. AC (água da chuva, P23 (Poço de irrigação a norte do TP) e SB (Poço de Santa Bárbara)

Em relação aos outros elementos analisados, podemos afirmar que as concentrações dissolvidas encontram-se dentro dos valores legais impostos para águas de consumo humano, exceptuando os valores de As, Cu (Figura 6.65) e Fe, Mn (Figura 6.66), em algumas amostras para determinadas amostragens. De salvaguardar, no entanto, que no final do TP encontram-se dentro dos limites legais para águas de consumo humano, critérios mais exigentes do que os que o TP têm como referência.

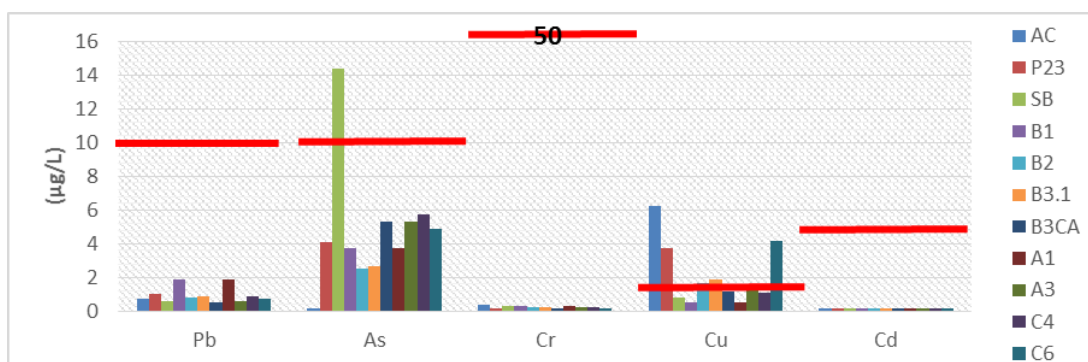


Figura 6.65 Concentrações de Pb, As, Cr, Cu e Cd

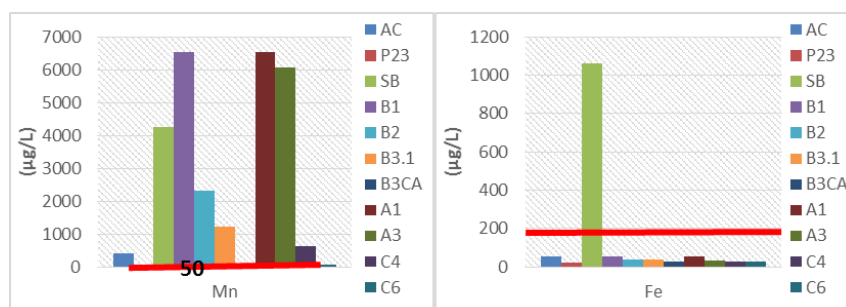


Figura 6.66 Concentrações de Mn e Fe

Os factores de concentração (FC) (Anexo 6), calculados pela razão dos valores dissolvidos encontrados pelos valores de referência a nível mundial (Reimann et al., 1998), apresentam valores extremamente elevados para o U, atingindo um factor de concentração nos pontos B2 de 8267 e B3.1 de 8266. Também os FC de Mn são elevados em SB (1061), A1 (1629) e A3 (1513). Os FC de Be apresentam uma razão de 81 no ponto A1, e o Co e Cd de 37 e 7,5 na generalidade do TP. Os valores encontrados seriam espectáveis em áreas mineiras.



Especiação química

A especiação química é um método que permite o cálculo das espécies de U dominantes nas águas do TP, assim como os índices de saturação (IS) para alguns dos minerais mais relevantes na fixação do U foram obtidos com recurso ao programa *Phreeqci*[®] (Parkhurst et al., 1999), usando dados de relações cinéticas presentes em bases de dados do programa.

Foram testadas para este trabalho a base de dados Sit e Wat do programa referido, no entanto, foi usada a base de dados Sit neste trabalho. Esta para além de apresentar mais espécies químicas de U, considera também o Th nas suas equações. Considera ainda um número de minerais de U superior.

Este método utiliza as concentrações dos diferentes elementos, assim como as condições de temperatura, pH e Eh das amostras, para apresenta as espécies dissolvidas dominantes nos ambientes descritos e indica ainda os IS de minerais usando as relações cinéticas e químicas presentes nas bases de dados. Os IS apresentam valores positivos quando os minerais têm condições de precipitação nas águas, e condições para a sua dissolução para valores negativos.

Na (Figura 6.67) são apenas assinaladas as quatro espécies principais que ocorrem nas condições amostradas, para simplificar a visualização dos dados e a sua análise. No entanto, na base dados sit, consideram-se 45 espécies de U.

Analisando os resultados de todos os pontos (Figura 6.67), observa-se uma clara dominância da espécie $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ em todo o TP e no poço SB, enquanto no poço de irrigação (P23), fora do TP, essa dominância também está presente mas não é tão dominante representando cerca de 23%. Em traços gerais, as espécies de U carbonatadas cálcicas são dominantes em todos os locais amostrados.

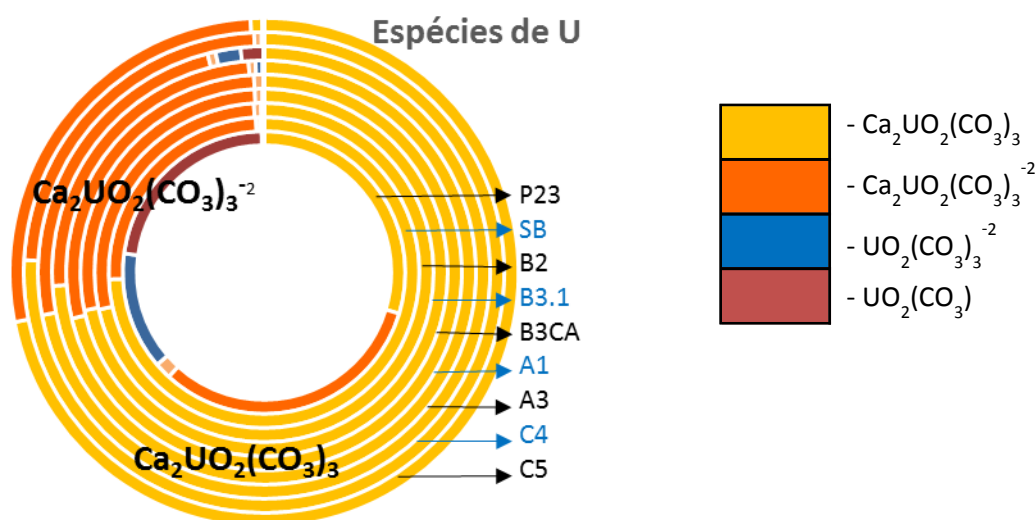


Figura 6.67 Distribuição das espécies de U em todos os pontos amostrados

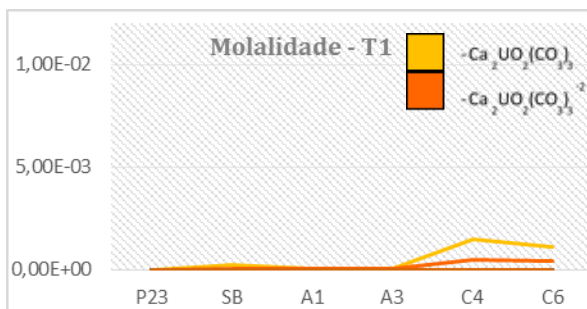


Figura 6.68 Concentração das espécies de U no T1

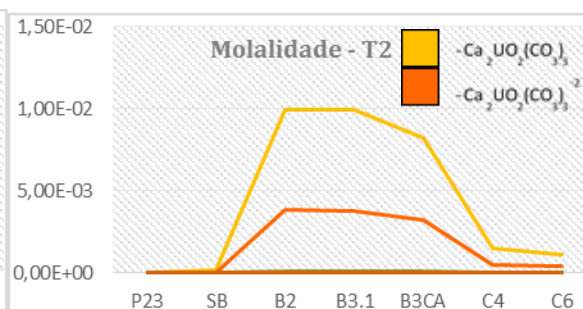


Figura 6.69 Concentração das espécies de U no T2

As Figura 6.68 e Figura 6.69 mostram os valores da concentração molal das diferentes espécies no T1 e T2, respectivamente. A espécie $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ apresenta-se com as maiores concentrações, de seguida a espécie $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-2}$ apresenta valores um pouco mais baixos.

Como é possível observar existem diferenças significativas na quantidade das espécies nos diferentes pontos do sistema, e que correspondem simultaneamente às bacias que apresentam maiores concentrações de U.

Analisando os índices de saturação de minerais de U, Fe e Mn, cujos valores positivos do IS representa que determinado mineral tem condições para a sua precipitação e valores abaixo de zero representam que o mineral se encontra em condições para a sua dissolução. Na simulação foram considerados vários minerais de Fe, Mn e U (26, 12 e 43 minerais respectivamente), nestes gráficos apenas foram colocados os mais relevantes.

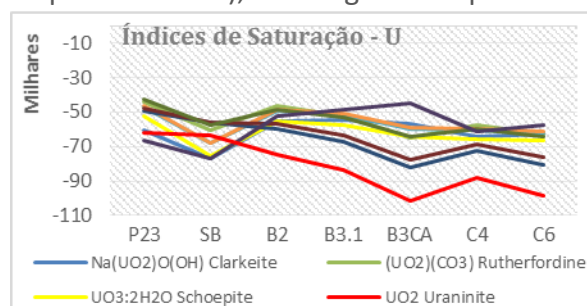


Figura 6.70 IS de minerais de U

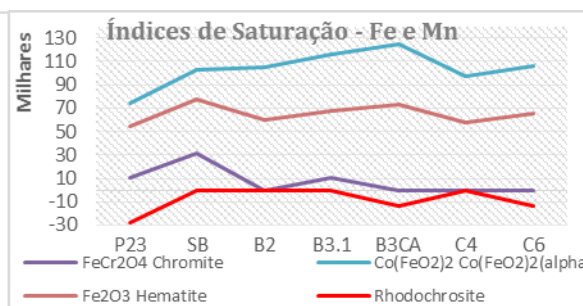


Figura 6.71 IS de minerais de Fe e Mn

A Figura 6.70 mostra que nos pontos amostrados, os IS dos minerais de U se encontram muito abaixo das condições para a sua precipitação. No entanto, como as lamas apresentam U na sua composição, indiciam que o U provavelmente é acumulado sob mecanismos de adsorção em detrimento da sua precipitação.

Dessa forma, foi analisado também os IS de minerais de Fe e Mn, que poderão ter um papel importante nesse mecanismo de captura de U, funcionando como sequestradores do U. A Figura 6.71 mostra os IS de minerais de Fe, evidenciando que há condições para a sua precipitação nos pontos amostrados. Assim como existem condições para a precipitação de Rodochrosite, o único mineral de Mn presente na base de dados que possui condições para a sua precipitação.

6.4.2 Lamas

Durante o período de estágio estimou-se o volume de água presente em todo o passivo, subtraindo esse valor ao volume projectado para as bacias nos planos do TP, pode-se estimar expeditamente um volume de cerca de 400 m³ de lamas presentes em todo o TP.

Foram recolhidas quatro amostras das lamas no TP, dia 23 Março de 2016, em ambos os trajectos do TP (Bacias A1, A3, C4 e B3.1), designadas de (LA1, LA3, LC4, LB3.1, respectivamente). Os gráficos seguintes apresentam os valores das concentrações de U nas lamas no eixo secundário (mg kg⁻¹) e no eixo principal os valores de U nas águas (mg L⁻¹) da campanha efectuada (dissolvido e particulado) e os valores da monitorização da empresa contratada pela EDM.

Da análise dos resultados podemos concluir que tanto no início do T1 (Figura 6.72) como no T2 (Figura 6.73) as concentrações de U são semelhantes (LA1 e LB3.1) cerca de 50 mg kg⁻¹, e que estas duplicam na intersecção dos dois trajectos (LC4) para cerca de 100 mg kg⁻¹. De acordo com a especiação química elaborada, não existindo condições para a precipitação de minerais de U no TP, estas acumulações de U nas lamas serão o resultado de processos de adsorção.

Estes processos de adsorção do U poderá ter sido realizado em resultado da interligação com hidróxidos de Fe que precipitam nas bacias dos Pi (A1, A2, A3), Pm (B1, B2, B3.1, B3.2, B3CA) e ainda na bacia C4, ou pela interacção com as macrófitas presentes no TP nas Pf (C4, C5 e C6)

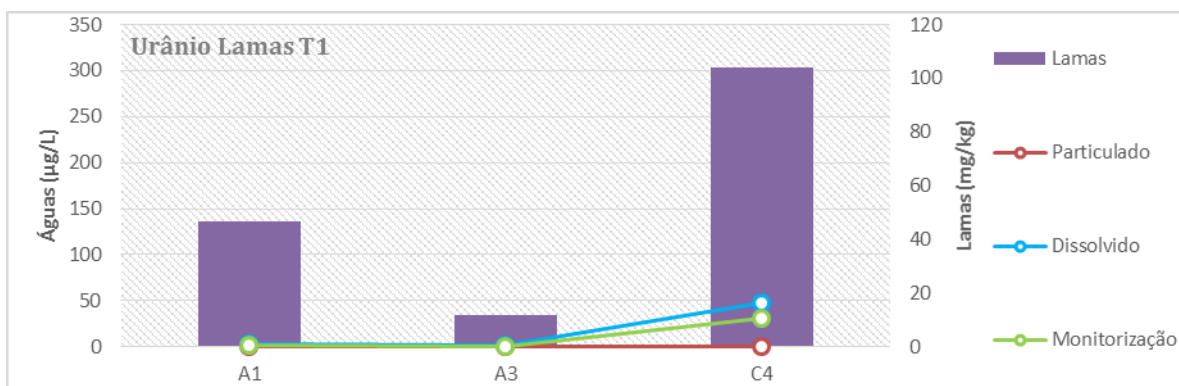


Figura 6.72 Concentração de U nas lamas e nas águas no T1

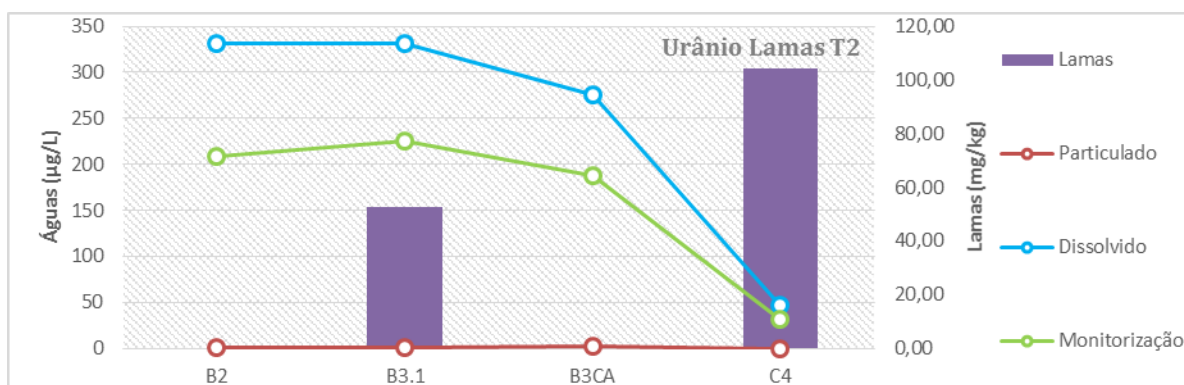


Figura 6.73 Concentração de U nas lamas e nas águas no T2

Em relação aos outros elementos analisados, observa-se que as lamas apresentam um enriquecimento em Fe (Figura 6.74), cujos teores vão diminuindo progressivamente até à confluência dos dois trajectos. São de realçar ainda os valores elevados em As (Figura 6.75) na ordem dos 2800 mg kg⁻¹ no início de ambos os trajectos. A Figura 6.76 apresenta as concentrações dos elementos traço nas lamas. A semelhança das concentrações dos vários elementos nas lamas nos pontos L1 e LB3.1 mostra uma clara correlação entre estes pontos.

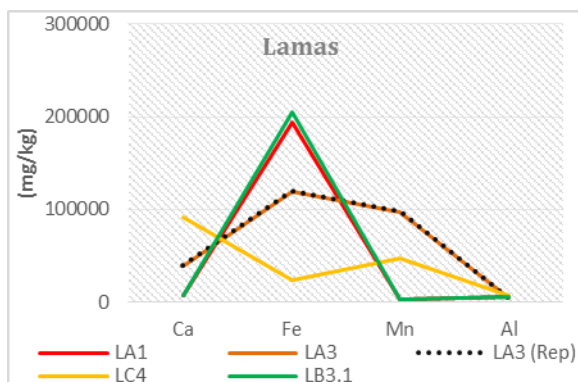


Figura 6.74 Concentração de Al, Ca, Fe e Mn nas lamas

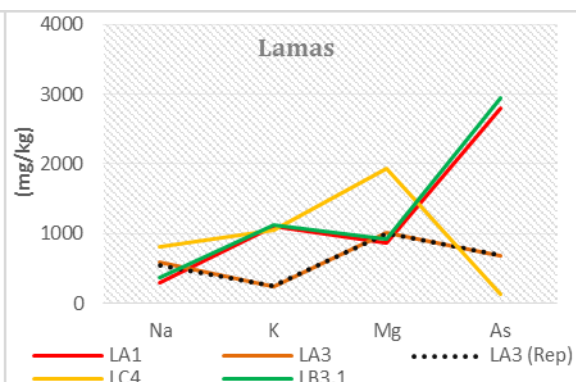


Figura 6.75 Concentração de Na, K, Mg e As nas lamas

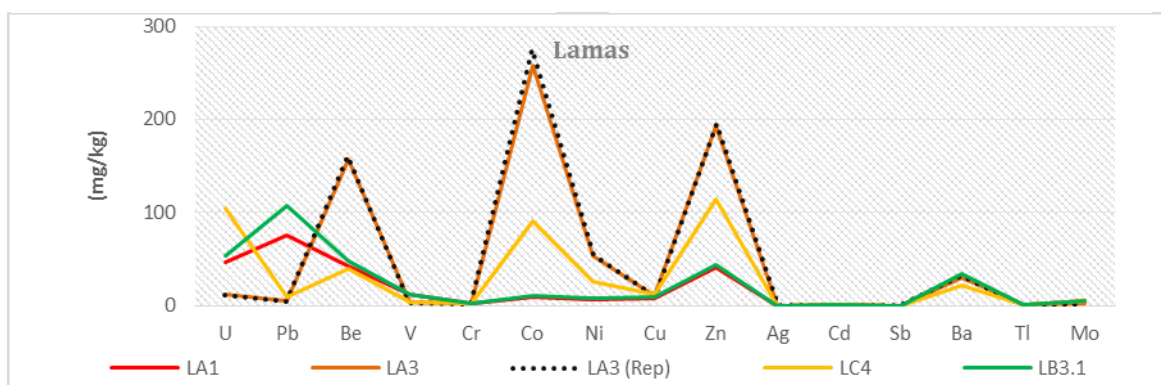


Figura 6.76 Concentração de alguns elementos traço analisados nas lamas

Em paralelo às determinações das concentrações dos elementos maiores e vestigiais, foi também determinado o teor de matéria orgânica (MO) presente nas lamas, assim como o respectivo estudo mineralógico das amostras. Na Tabela 6.3 apresentam-se os teores em MO e U nos mesmos locais de amostragem. Pode-se constatar que os teores de MO são relevantes em todas as amostras, sendo os mais elevados na Bacia C4.

Tabela 6.3 Determinação do teor em MO nas lamas

Amostra Lamas	MO%	U (mg kg ⁻¹)	Amostra Águas
A1	13,85	46,72	A1
LB3.1	14,77	52,66	B3.1
LA3	22,27	11,80	A3
LC4	21,97	104,11	C4

Comparando os resultados obtidos dos teores de U nas lamas com os teores de U nas águas nos mesmos pontos de amostragem, constata-se que há indícios que a MO pode ter um papel relevante na sequestração do U. No entanto, devido à falta de representatividade do estudo efectuado, serão necessárias mais análises para comprovar essa hipótese.



Os difractogramas das amostras analisadas mostram a presença maioritária de minerais detríticos, resultantes da desagregação da rocha-mãe, mas evidenciam também a presença de minerais secundários, de alteração dos minerais primários. De referir que ocorrem também bastantes minerais amorfos no sistema, sendo de destacar a amostra LA3 (Figura 6.79). Observa-se a existência de oxi-hidróxidos de Fe nas amostras LA1, LC4 e LB3.1. São de realçar que as amostras do LA1 (Figura 6.77) e LB3.1 (Figura 6.78) são bastante semelhantes, apoiando a hipótese de uma mesma origem. Assim como são semelhantes ao LC4 (Figura 6.80) onde ambos os trajectos se misturam.

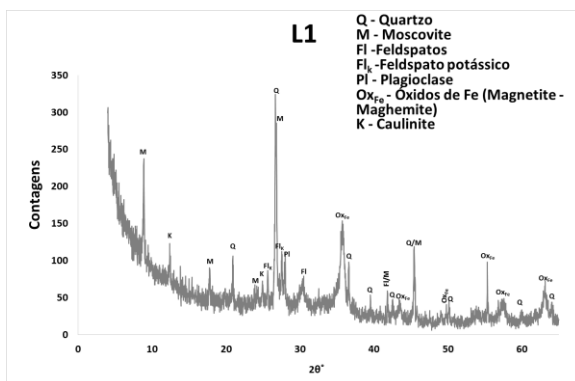


Figura 6.77 Diffractograma da amostra LA1

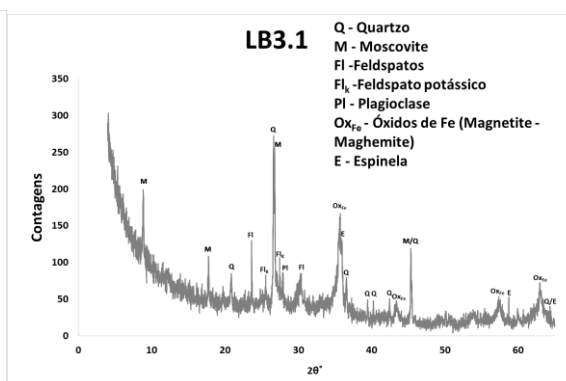


Figura 6.78 Diffractograma da amostra LB3.1

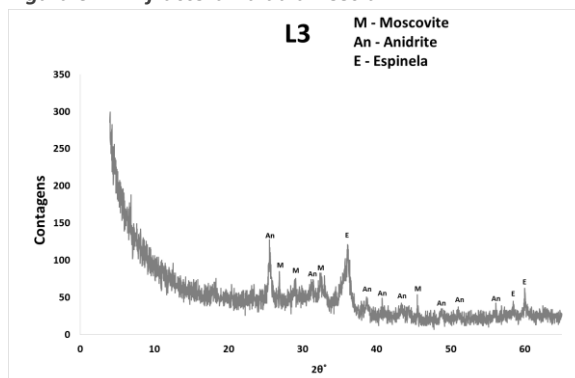


Figura 6.79 Diffractograma da amostra LA3

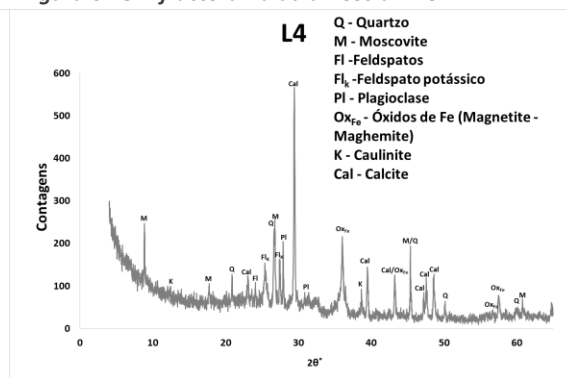


Figura 6.80 Diffractograma da amostra LC4

Dado que o cálculo dos índices de saturação efectuado no 6.4.1 apontam a adsorção como o provável mecanismo para a acumulação de U nas lamas, esta poderá ser efectuada na MO, parecendo haver uma relação entre estas duas variáveis (Tabela 6.3). Contudo, como referido anteriormente, não é de excluir uma adsorção a oxi-hidróxidos de Fe, cuja presença nas lamas parece estar correlacionada com o teor em U.

Os factores de concentração, calculados (Anexo 6), calculados pela razão dos valores dissolvidos encontrados pelos valores de referência a nível mundial (Reimann et al., 1998), apresentam valores elevados para o As em LA1 (560) e LB3.1 (590), e para o Mn em LA3 (183). Para o U estes factores têm os seguintes valores: LA1 (17), LB3.1 (19) e LC4 (38).

6.4.3 Plantas

No âmbito deste estágio foram recolhidas três amostras de *Typha latifolia* L. em cada uma das bacias dos Pf (C4, C5 e C6, designadas de R4, R5 e R6 nas raízes e F4, F5 e F5 nas folhas, respectivamente), no dia 23 de Março de 2016. Os gráficos seguintes apresentam os valores obtidos de U nas plantas e nas águas.

Os resultados indicam que existe uma acumulação de U exclusivamente nas suas raízes (Figura 6.81) face às partes aéreas das plantas. No entanto, mesmo com os cuidados aquando da preparação das amostras, fases sólidas das paredes exteriores da planta podem ser difíceis de serem removidas na lavagem, o que pode dificultar a diferenciação entre as concentrações dos elementos adsorvidas ou as absorvidas pela planta.

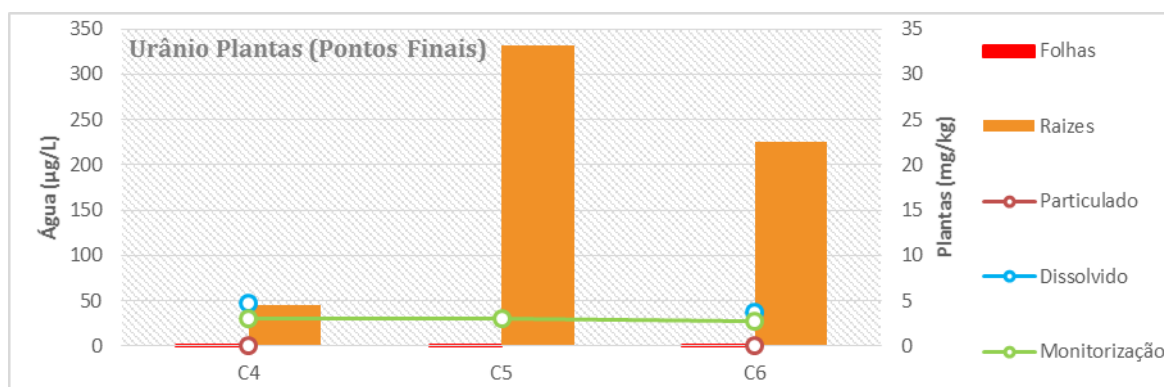


Figura 6.81 Concentração de U nas plantas do TP

As amostras de plantas apresentam concentrações diferentes, embora o histórico de U_{total} nas águas dos pontos finais (Figura 6.82) apresente uma estabilidade de concentrações nesses pontos. Portanto, estas diferenças poderão advir dos efeitos de bioacumulação ao longo do tempo e das condições presentes em cada bacia.

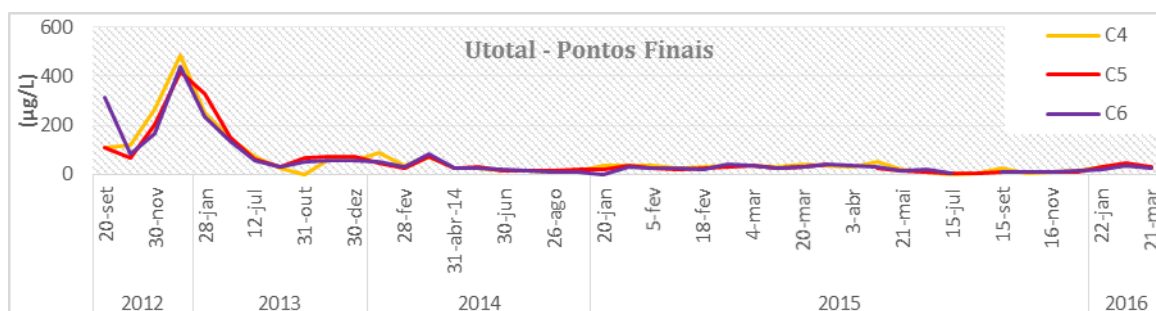


Figura 6.82 Histórico de concentrações e U_{total} nos pontos finais

A bacia C4 apresenta lamas, a bacia C6 dispõe de uma ilha de terra vegetal, enquanto a bacia C5 não apresenta lamas em proporções significativas. Os valores de Fe e Mn nesta bacia dissolvidos nas águas são muito baixos, podendo indicar que os mecanismos de adsorção nos minerais de Fe são pouco significativos na bacia C5, aumentando a adsorção às raízes das plantas nesta bacia. As plantas presentes na bacia C5, historicamente, têm sido as que apresentam menor desenvolvimento, provavelmente pelo menor acesso a nutrientes.

A Figura 6.84 mostra a acumulação de elementos nas raízes e a Figura 6.83 mostra a acumulação dos elementos nas folhas.

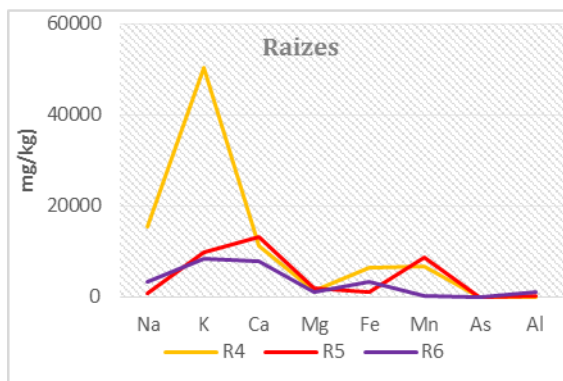


Figura 6.84 Elementos maiores nas raízes da *T. latifolia*

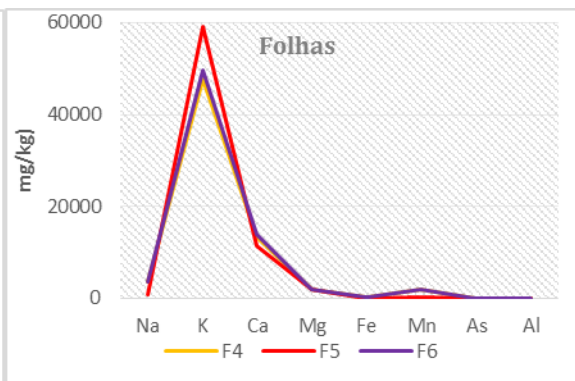


Figura 6.83 Elementos maiores nas raízes da *T. latifolia*

Como o circuito está disposto em série, as plantas da bacia C4 utilizam a maior parte os elementos essenciais às plantas, e as plantas da bacia C6 possuem uma ilha de terra vegetal possibilitando o seu acesso a nutrientes. Existe ainda na bacia C4 uma colónia de bactérias presente na área da confluência dos trajectos T1 e T2.

De acordo com Favas et al. (2014), que analisou várias espécies para a acumulação de U na mesma região, o valor médio da concentração de U encontrado nas raízes de *Typha latifolia* L. era de 84 mg kg^{-1} , com o valor máximo de 380 mg kg^{-1} , valores que são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados no TP.

Nos restantes elementos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) observa-se a mesma tendência de acumulação dos elementos nas raízes (Figura 6.85) relativamente às folhas (Figura 6.86), particularmente para o As (84 mg kg^{-1}), Co (34 mg kg^{-1}), Cr (40 mg kg^{-1}) e Zn (58 mg kg^{-1}). Também se observa uma maior acumulação de Ba (191 mg kg^{-1}) na Bacia C6 que se localiza imediatamente a seguir à PRB de barite, podendo indicar a dissolução parcial da Barite da PRB.

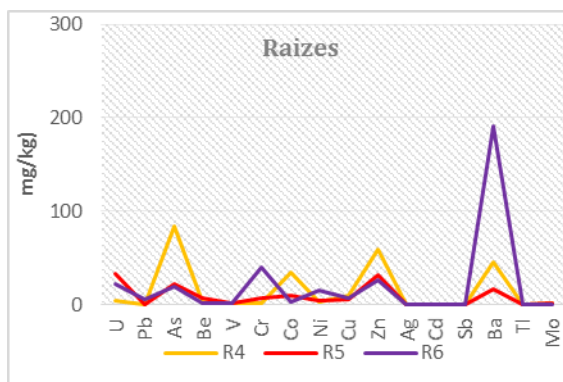


Figura 6.85 Elementos menores nas raízes da *T. latifolia*

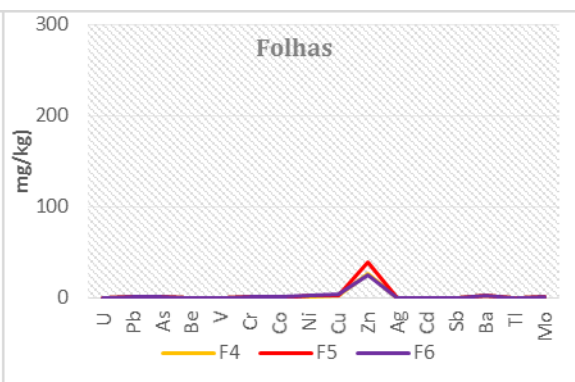


Figura 6.86 Elementos menores nas folhas da *T. latifolia*

Os factores de concentração, calculados (Anexo 6), calculados pela razão dos valores dissolvidos encontrados pelos valores de referência a nível mundial (Reimann et al., 1998) apresentam factores de U nas raízes de: R4 (113), R5 (829) e R6 (564). O Be apresenta valores de 170, 377 e 80 para R4, R5 e R6. Ainda o Co, apresenta valores de 139 e de realçar o Ba no R6 com um valor de 7,9.

6.4.4 Sistema do tratamento passivo

O TPP4 é um sistema semiaberto bastante complexo, com inúmeras variáveis a ter em conta, e com um conjunto de tecnologias de reabilitação ambiental a funcionar em conjunto, em substituição aos convencionais TA (químicos) utilizados no passado. Podemos considerar a existência de 4 elementos essenciais a ter em conta neste TP, as águas, as lamas, as plantas e os microrganismos (fora do âmbito deste estudo).

A Figura 6.87 apresenta a evolução dos teores de U ao longo do T1, cujos valores de U presente nas águas é baixo, enquanto as lamas apresentam teores de U consideravelmente elevados.

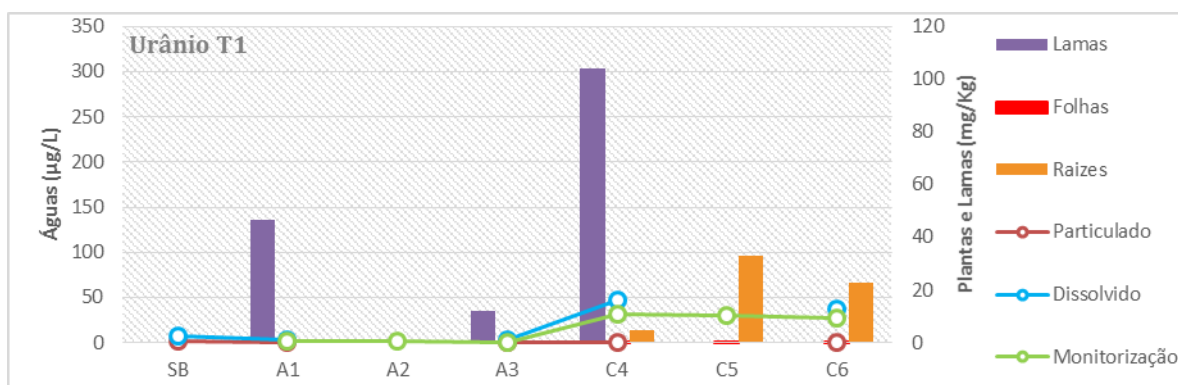


Figura 6.87 Concentrações de U nos diferentes sistemas do T1

Pela análise da Figura 6.88 pode-se verificar no T2 a clara diminuição do U dissolvido na água, que corresponde a um aumento dos teores de U nas lamas e retidos pelas plantas.

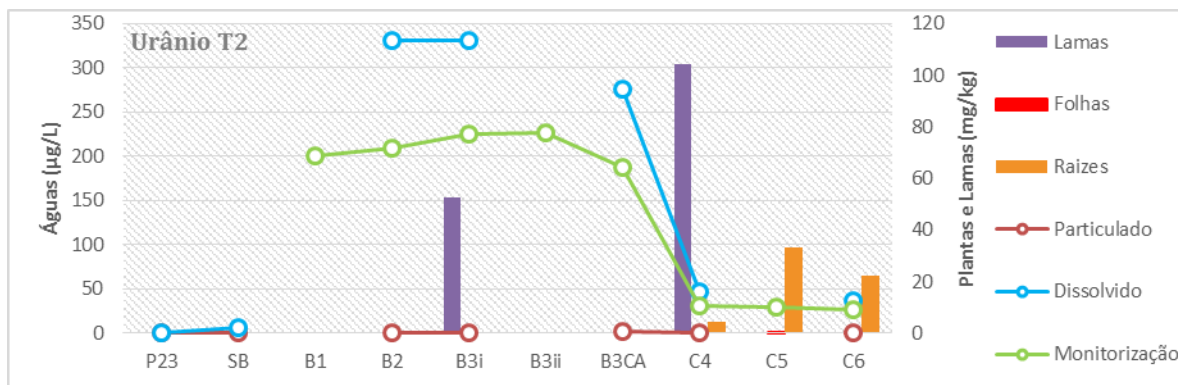


Figura 6.88 Concentrações de U nos diferentes sistemas do T2

As concentrações de U nas lamas dos Pi e Pm são semelhantes, embora nos Pi a acumulação de U possa ter ocorrido ao longo dos últimos quatro anos, e nos Pm esse período é reduzido para apenas há um ano. As concentrações de U nas lamas estará ligada à acumulação ao longo dos anos por adsorção a minerais de Fe e/ou à MO, facto que carece de análises futuras à evolução do TP para comprovar essa hipótese, pois as amostragens efectuadas em lamas e plantas são meramente indicativas e não são representativas.



Recorrendo ao diagrama da Figura 2.2 podemos caracterizar o sistema da seguinte forma:

Fonte de U

Pelos dados obtidos da evolução das concentrações, não se observam indícios da possibilidade de haver remobilização do U das lamias ou plantas. Portanto a fonte de U está associada às duas exsurgências (A1 e B1). Pela análise e comparação das concentrações de U nas águas subterrâneas (P23) e do poço principal (SB) estas exsurgências têm origem no Poço 4, estando ligadas entre si, e existindo algum grau de mistura com águas meteóricas/subterrâneas. O aparente comportamento cíclico na variação das concentrações poderá ser explicado pela variação do nível freático, promovendo uma alternância entre condições anóxicas e oxidantes e, consequentemente, interferindo na mobilização do U.

Transporte

A dispersão do U está ligada apenas à mobilização pela água, podendo este estar associado à componente particulada ou dissolvida. Analisados os resultados das concentrações de U nas duas componentes, podemos concluir que a sua dispersão é feita essencialmente na forma dissolvida, provavelmente complexada com o ião HCO_3^- , indicando claramente que o U tem uma dispersão, essencialmente, química.

Transformações

Os processos envolvidos são bastante complexos, mas de acordo com os dados obtidos, quer do histórico de evolução, composição das lamias, quer da especiação química das águas, o U dissolvido está na forma U^{+6} , podendo estar a ser precipitado no fundo das bacias, onde existe um ambiente redutor. No entanto, o maior mecanismo deverá ser a adsorção à MO e a hidróxidos de Fe e Mn. Na bacia C4 existe provavelmente uma maior dominância da relação dos bicarbonatos e bactérias para adsorção do U nas lamias. Para além desses mecanismos, existe a sorção de U nas raízes das plantas (fitoestabilização promovida pelas plantas nos pontos finais). Os resultados indicam que existe uma combinação de transformações físicas, químicas e biológicas no sistema.

Meios de deposição

No TPP4 existem, essencialmente, dois meios de deposição de U: (a) as lamias nos pontos iniciais e intermédios do TP; e (b) as plantas na parte final do TP. Pode-se ainda mencionar a importância da PRB de carvão activado como um meio de deposição. Neste estudo não foi analisada a terra vegetal colocada na bacia C6, nem a PRB de barite, que deverão ser também meios de deposição.



7 Aplicações

7.1 Avaliação das tecnologias de reabilitação

Na avaliação às tecnologias de reabilitação ambiental (TRA) são usados por diferentes autores vários critérios. Neste trabalho optou-se por usar uma abordagem metodológica que permitisse comparar os diferentes “agentes” do TP responsáveis pela remoção do U das águas.

PRB de Carvão activado

Analisando a evolução das concentrações históricas de U entre a bacia anterior (B2) e a bacia de carvão activado (B3CA) (Figura 7.1), foram calculadas as diferenças entre as concentrações U registadas nessas duas bacias (Figura 7.2). Da análise da figura observa-se que até Maio de 2015 houve efectivamente um decréscimo da concentração de U na bacia B3CA. No entanto, a partir desse período, têm ocorrido variações, provavelmente associados à saturação do carvão activado e a fenómenos de dessorção do U presente na BRP.

A análise do comportamento nos tanques de controlo (B3.1 e B3.2) só foi efectuada à posteriori, podendo verificar-se, a partir de Outubro de 2015, que os valores se mantiveram relativamente constantes, indicando a saturação da PRB de CA.

Dos resultados obtidos pode-se concluir que o período de vida útil da PRB foi de aproximadamente 8 meses, sendo necessário promover a sua substituição ou remoção.

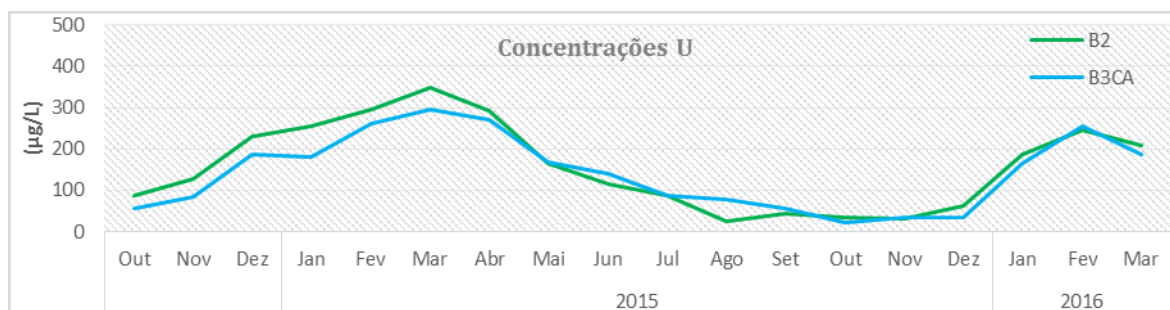


Figura 7.1 Concentrações de U nos diferentes sistemas do T2

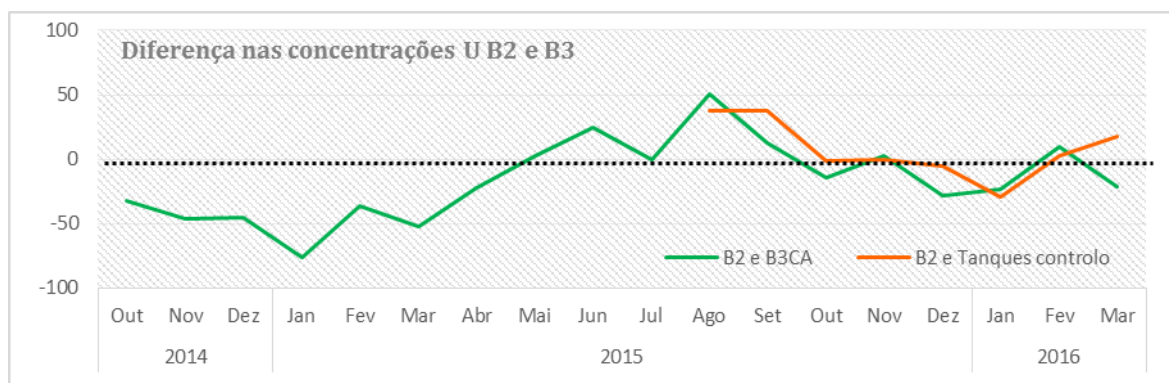


Figura 7.2 Diferenças entre as concentrações de U nos diferentes sistemas do T2



PRB de BARITE

Da mesma forma foi analisada a evolução das concentrações entre as bacias C5 e C6 no TP. Entre as duas bacias, a água é direccionada para uma PRB de barite, com o intuito de precipitar o U e Ra. Os valores históricos das concentrações de ^{226}Ra (Figura 7.3) nas águas apresentam frequentemente valores abaixo do limite de detecção, indicando que o Ra é precipitado nas fases iniciais do TP.

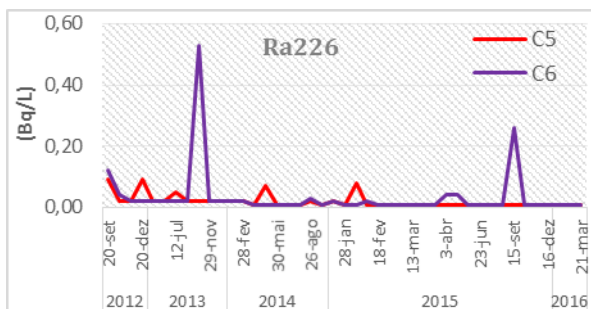


Figura 7.3 Concentração ^{226}Ra nas bacias C5 e C6

Em relação à análise ao U (Figura 7.4), observa-se que historicamente existe uma diminuição das concentrações de U, desde 2012 até ao período actual. Especialmente, entre as duas bacias também ocorre uma diminuição da concentração de U, embora em pequena escala. A maior parte das amostragens apresentam valores bastante semelhantes entre as duas bacias.

A Figura 7.5 apresenta a variação de U entre as duas últimas bacias do TP, onde se pode verificar a grande variabilidade dessa razão no primeiro ano. Actualmente esta não se apresenta muito significativa. No entanto, o facto de existirem nestas bacias outras variáveis a ter em conta, tais como a Fitoestabilização, a falta de análises aos tanques onde a barite está presente, assim como a falta da existência de tanques de controlo para comparação, estes dados podem não representar correctamente uma eficiência da PRB de barite.

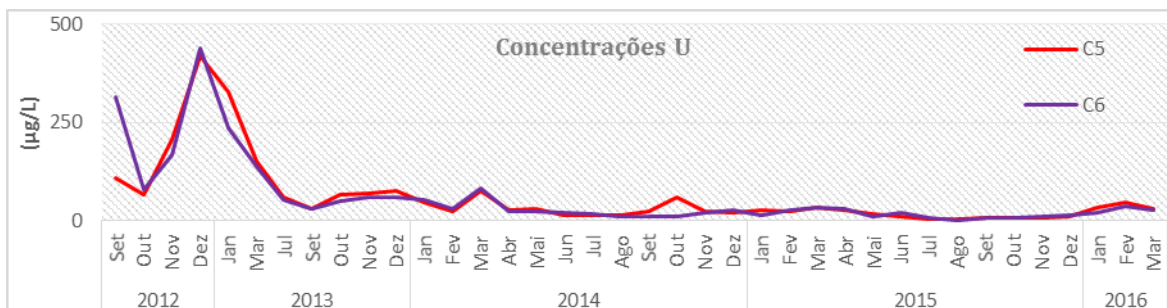


Figura 7.4 Concentrações de U nas bacias C5 e C6

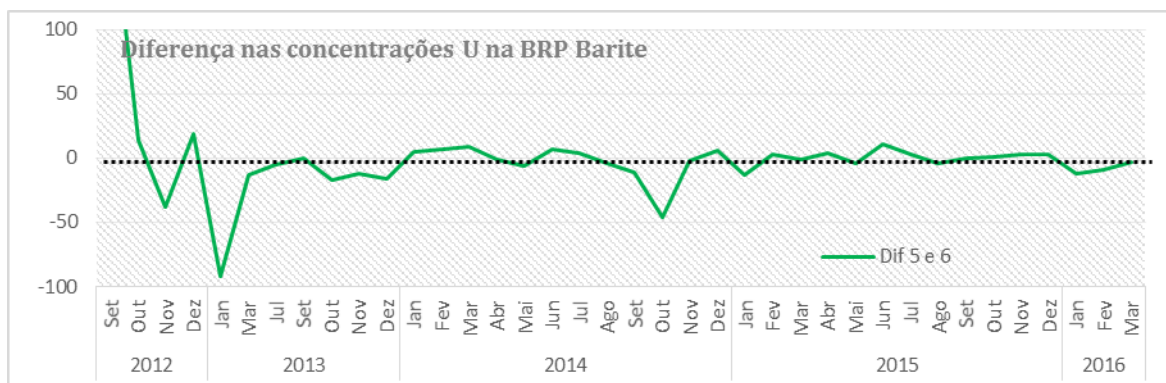


Figura 7.5 Razão entre as concentrações de U nas bacias C5 e C6



Fitorremediação

A avaliação da eficiência da fitorremediação na fixação do U é meramente indicativa, pois apenas se recolheram três amostras de plantas no TP, não sendo este número estatisticamente representativo. Por outro lado, por falta de dados, não existe uma forma de comprar as evoluções das concentrações de U ao longo do tempo nas plantas.

Uma forma de avaliação da Fitoestabilização é o cálculo do factor de bioconcentração (FBC), através da razão entre a concentração de U na planta pela concentração nas águas (Paulo J C Favas et al., 2014). Assim obteve-se um valor médio de 0,48, abaixo do valor 11,82 obtido no estudo mencionado anteriormente (elaborado na mesma zona de estudo). No entanto, o FBC, não permite a distinção entre adsorção ou sorção nas raízes assim como não tem em conta o número de anos em que a planta se encontra no sistema. O FBC apresenta apenas uma imagem momentânea do TP.

O mesmo estudo apresenta as espécies *Fontinalis antipyretica* Hewd como a espécie com maiores teores de concentração de U (4979 mg kg^{-1}), seguido de espécies da família *Callitrichaceae* com o teor máximo de 1963 mg kg^{-1} . Dentro das espécies analisadas com raízes submersas apresenta-se a *T. latifolia* com o maior teor de U de 380 mg kg^{-1} , a mesma espécie presente no TP.

De acordo com Li et al. (2012) a planta com um FBC maior é o girassol com um valor de 30000, bastante superior aos encontrados nas plantas analisadas nestas áreas. No entanto, uma eventual adaptação destas plantas aos modelos de TP actualmente utilizados pela EDM não é viável por se tratar de uma planta terrestre.

Outras tecnologias disponíveis

Tem surgido nas últimas décadas outras tecnologias susceptíveis de serem usadas em áreas contaminadas com U, entre elas:

a) PRB de matéria orgânica

Esta técnica já é aplicada pela EDM (em fase de teste) no TP da Cunha Baixa onde são utilizadas caixas removíveis de matéria orgânica para a sua fácil substituição. Embora a amostragem não seja representativa no TP da Urgeiriça, os dados evidenciam uma relação entre o teor de MO nas lamas e a sua concentração de U. A monitorização do TP na Cunha Baixa poderá complementar a informação já existente e permitir comprovar ou não a existência dessa relação, assim como atestar a viabilidade desta tecnologia.

b) Electrorremediação

Uma outra tecnologia com potencial a ser utilizada no TP é a Electrorremediação. É utilizada normalmente em solos para a acumulação de espécies carregadas, com a vantagem de poder também ser utilizada em metais pesados. Esta técnica foi utilizada com uma taxa de eficiência de 96,4%, tendo, em 20 dias, reduzido a concentração inicial de $10,8 \text{ Bq g}^{-1}$ para $0,4 \text{ Bq g}^{-1}$ de ^{234}U (Kim et al., 2012). Esta tecnologia apresenta vantagens por ser uma tecnologia de curta duração, com facilidade de substituição dos eléctrodos aquando da sua saturação, assim como a possibilidade de se adaptar às espécies químicas presentes. Podendo mesmo ser adaptada em disposição de PRB ou directamente em tanques do TP.

Comparação global

A Figura 7.6 apresenta as diferentes concentrações anuais em cada um dos meios de deposição no TP, tendo em conta as suas concentrações actuais e o número de anos presentes no TP. Embora esta metodologia tenha as suas limitações, face aos dados disponíveis, é uma das formas possíveis de comparação entre estes.

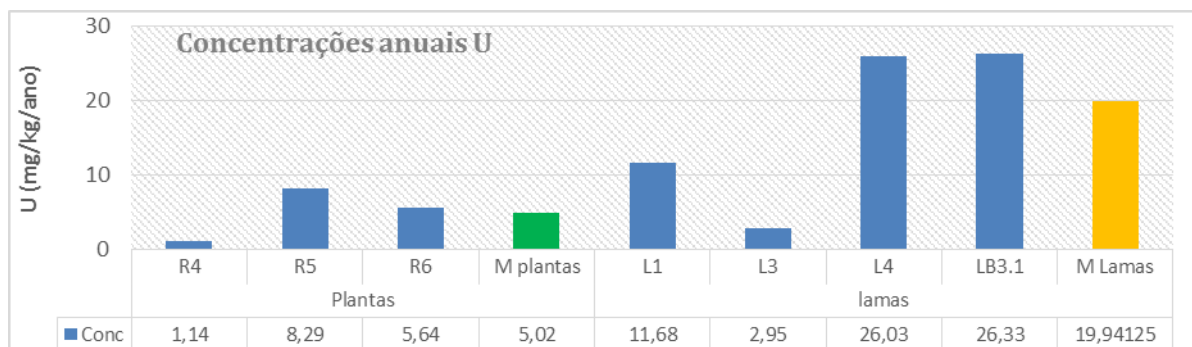


Figura 7.6 Concentrações anuais de U nos diferentes meios de deposição

A maior concentração de U foi registada nas lamas em comparação com outros meios amostrais, indicando uma estimativa média da concentração anual dos valores encontrados nas plantas (M Plantas) e nas lamas (M Lamas).

Ferramenta de cálculo

Um objectivo não completado neste trabalho era a recolha de dados de custo de diferentes tecnologias de modo à criação de uma ferramenta de avaliação das TRA. Embora esta metodologia tenha sido elaborada, as limitações temporais levaram à não obtenção dos dados essenciais para a sua materialização.

Assim, foram definidos pelo autor 6 critérios quantitativos e/ou qualitativos a introduzir nessa ferramenta como:

- Custo total (custo de implementação e de manutenção)
- Tempo de remediação (tempo de implementação, remediação e o tempo de manutenção)
- Eficiência (tempo de vida útil da TRA e teores acumulados na TRA)
- Disponibilidade de uso (Facilidade da obtenção da tecnologia e adequação ao local)
- Impacto (Impacto ambiental, tipo de local e tipo de contaminante)
- Prioridade (Localização do local, tipo de contaminante)

Posteriormente, esses dados seriam convertidos numa escala de 0 a 20 de forma a permitir a comparação qualitativa dos diferentes critérios. Analisando as vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias aplicadas num local, ou a mesma tecnologia aplicada a diferentes locais.

Um exemplo é a utilização do custo total da remediação, contabilizando os custos de implementação e posterior monitorização em detrimento do que é muitas vezes usado, apenas o custo de implementação das tecnologias. Por vezes tecnologias com um investimento inicial mais elevado, possui um custo total menor, devido à remediação ser rápida, não necessita de monitorização, no entanto como apresentam um investimento inicial superior são muitas vezes preteridas em detrimento das outras tecnologias.

7.2 Avaliação da eficiência do TP

A avaliação do sistema do TP do Poço 4 é relativamente complexa, devido à quantidade de variáveis presentes, mas também à complexidade e mudanças que o sistema tem vindo a ser sujeito ao longo dos anos.

Tendo em conta o historial e as conclusões do presente estudo relativo à caracterização e evolução do TP, o estagiário pensa que a melhor forma de avaliar a eficiência do TP será a comparação dos valores médios da segunda exsurgência e compara-los com os valores médios da bacia final do TP a bacia C6. Pois no decurso deste trabalho, o estudo da evolução do TP indicia uma forte possibilidade de que desde o início do TP esta exsurgência é que tem maior contributo para os maiores teores de U no TP, que só foi canalizada e amostrada posteriormente, em 2014.

Dentro dos tanques da segunda exsurgência, o número de amostras recolhidas no B1 foi de 20 amostragens, o B2 possui 34 amostragens, portanto considera-se que o B2 será mais representativo das condições do início do trajecto, pois para além de apresentar mais registos, estes também estão temporalmente mais espaçados.

Assim, usando os dados históricos das campanhas de monitorização da EDM, calculando a média do U no B2 e C6 desde 2014 até ao presente temos uma concentração média de $198 \mu\text{g L}^{-1}$ e de $23 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Em média foram retidos no sistema do TP $175 \mu\text{g L}^{-1}$ de U, calculando a relação entre o valor médio de B2 correspondendo a 100%, calcula-se assim uma eficiência de **88,36%** do sistema do tratamento passivo do Poço 4.

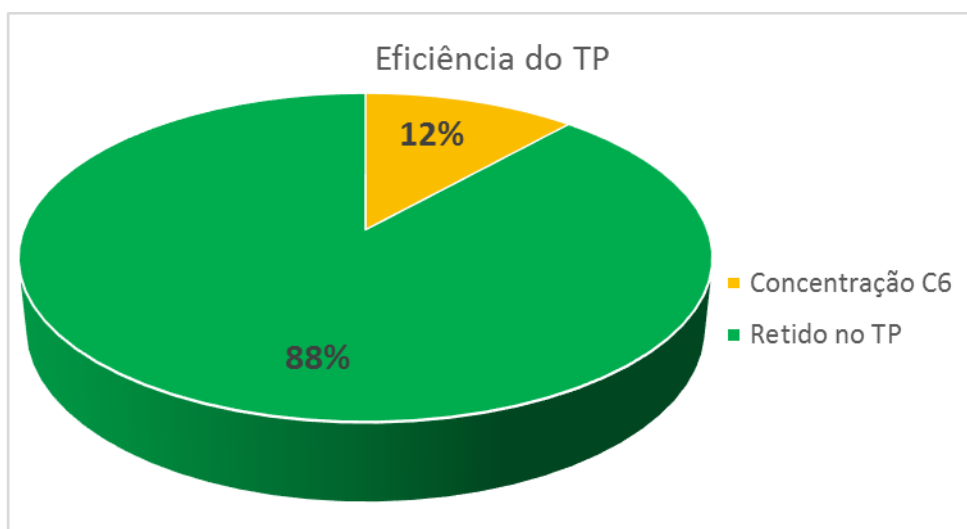


Figura 7.7 Eficiência do TP (2014 a 2016)

Em comparação, usando os dados da campanha de amostragem feita neste estágio, cujos valores de B2 e C6 são respectivamente $330 \mu\text{g L}^{-1}$ e $37 \mu\text{g L}^{-1}$, a eficiência calculada é de 88,77%. É de frisar, no entanto, que esta eficiência é meramente indicativa, pois representa apenas uma série de amostragem. O tempo de retenção à data da amostragem (em março) era de cerca 16 dias nos pontos intermédios.



7.3 Simulação da especiação química

Usando os valores do B2 foram simulados diferentes cenários de acordo com a variação dos seguintes parâmetros: t, pH, Eh(pE) e concentração U. Assim foi possível averiguar acerca da alteração da dominância das espécies aquosas presentes no TP, assim como das condições de precipitação ou dissolução de minerais de U, ou com capacidade para a sua adsorção, através do cálculo dos índices de saturação (IS) dos minerais de U e Fe. Esta simulação foi efectuada com o objectivo de estudar a optimização das condições do TP.

Em cada uma das simulações, os valores de B2 foram duplicados, alterando apenas a variável em estudo: t (-13, 0, **13**, 25 e 30°C); U (**333**, 600, 1200, 2400, 4800 e 10000 $\mu\text{g L}^{-1}$); pH (3, 4, 5, 6, **7**, 8, 9); e pE (-8, -4, 0, **4**, 8, 16); os valores originais apresentam-se a negrito.

Espécies químicas - A variação da t (Figura 7.8) não afectou as espécies presentes, mantendo-se a dominância da espécie $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. A variação da concentração de U (Figura 7.9) aumentou linearmente as espécies mantendo a razão entre elas. A variação do pH (Figura 7.10) mostra que para pH abaixo de 5,5 a espécie dominante é o $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$ (formula da Rutherfordine) e a UO_2^{+2} (formula Pecheblenda) é importante para valores de pH 3, acima de valores de pH 6, de acordo com as condições presentes no TP, as espécies de U dominantes são as carbonatadas-cálcicas. Com a variação do Eh (Figura 7.11), observa-se que, para valores muito baixos, a espécie dominante é $\text{U}(\text{OH})_4$ e, para valores acima de zero, observa-se a dominância das espécies carbonatadas-cálcicas.

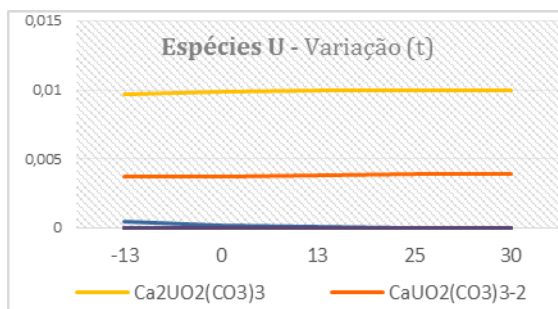


Figura 7.8 Distribuição de espécies de U em função da t

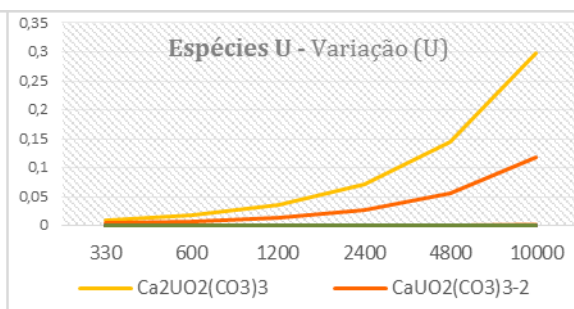


Figura 7.9 Distribuição de espécies de U em função do U

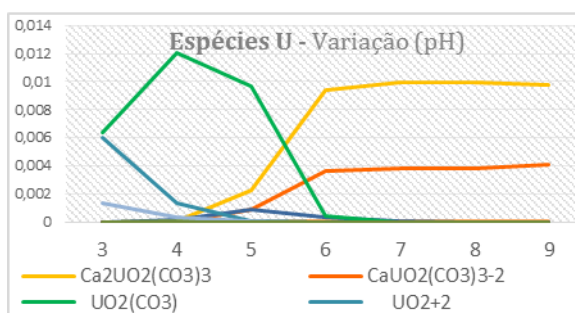


Figura 7.10 Distribuição de espécies de U em função do pH

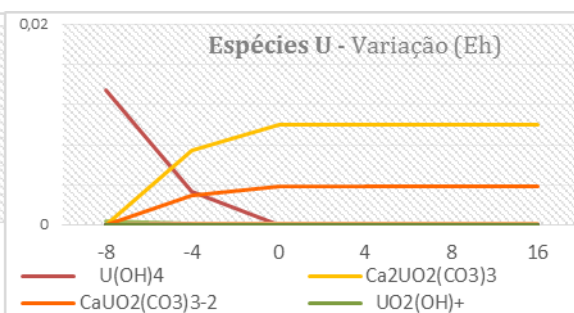


Figura 7.11 Distribuição de espécies de U em função do Eh

Índices de saturação para minerais de U: A variação de temperatura (Figura 7.12) e a variação da concentração de U (Figura 7.13) não alterou substancialmente os índices de saturação dos minerais de U. A variação de pH (Figura 7.14) mostra que para valores de pH baixos (entre 3 e 4) a uraninite encontra-se em equilíbrio. O parâmetro Eh (Figura 7.15), mostrou ser o mais relevante já que para condições redutoras são registados os maiores índices de saturação da uraninite.

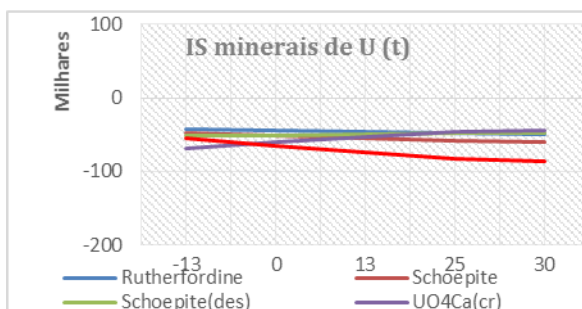


Figura 7.12 IS de minerais de U em função da t

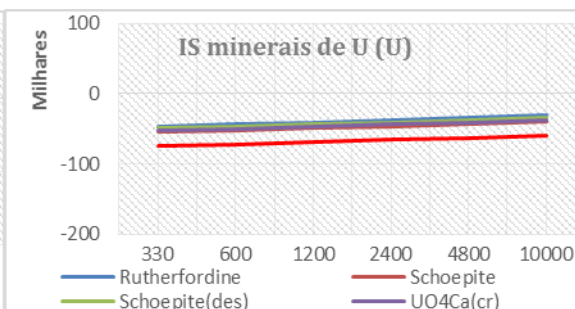


Figura 7.13 IS de minerais de U em função do U

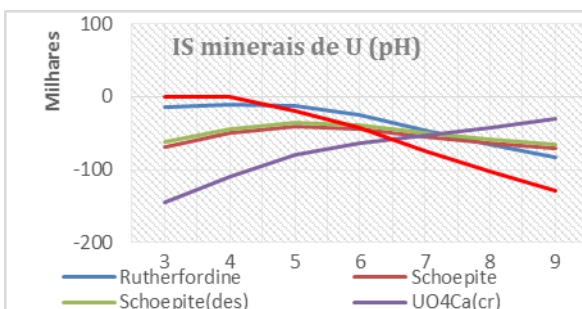


Figura 7.14 IS de minerais de U em função do pH

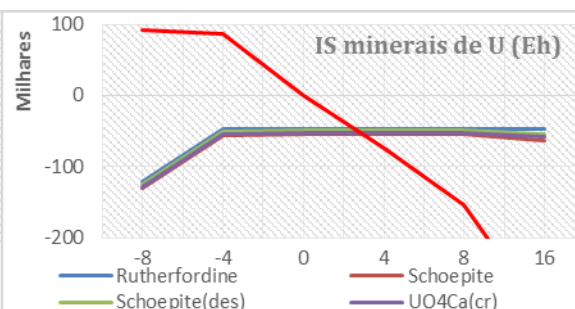


Figura 7.15 IS de minerais de U em função do Eh

Índices de saturação para minerais de Fe e Mn: A análise da influência da temperatura (Figura 7.16) e a variação das concentrações de U (Figura 7.17) mostrou que a variação dos seus valores não afectou significativamente os IS dos minerais de Fe e Mn. Os minerais de Fe e Mn apenas têm condições para a sua precipitação para valores de pH superiores a 5, a qual aumenta linearmente com o aumento do pH (Figura 7.18). A variação do Eh (Figura 7.19) mostra que para valores abaixo de -4 apenas a cromite tem condições para a sua precipitação, mantendo essas condições até valores próximos de 8. A partir de 0 todos os outros minerais analisados de Fe têm condições para a sua precipitação.

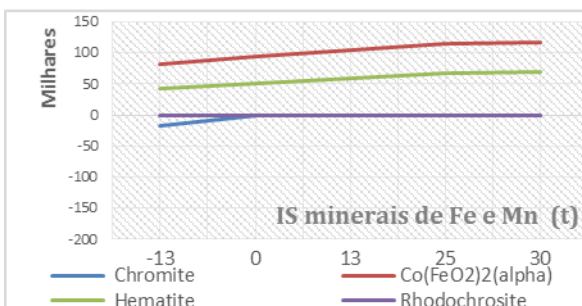


Figura 7.16 IS de minerais de U em função da t

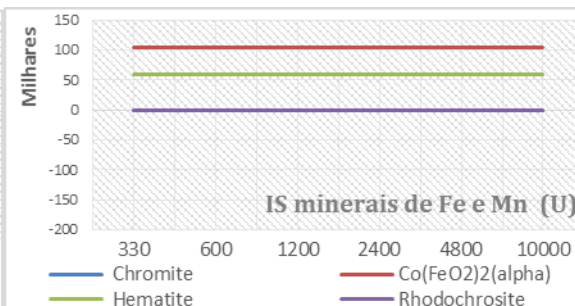


Figura 7.17 IS de minerais de U em função do U

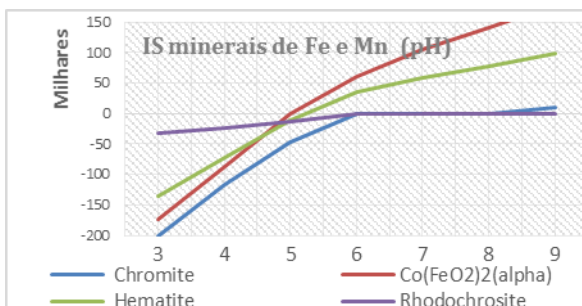


Figura 7.18 IS de minerais de U em função do pH

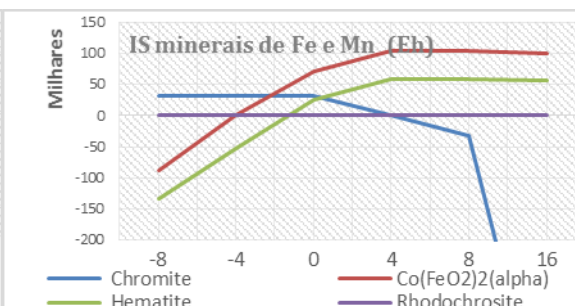


Figura 7.19 IS de minerais de U em função do Eh



7.4 Sequência de Tratamento de um TP

Um dimensionamento de um TP deve ter em consideração vários factores, tais como, o tipo de poluente presente, a sua concentração, biodisponibilidade e meios de dispersão (Gusek, 2008; PIRAMID Consortium, 2003). De acordo com os autores, o estagiário definiu os seguintes aspectos essenciais a ter em conta num dimensionamento de um TP:

1. Caracterização do local

- Avaliação das propriedades geomecânicas do local e uso de geofísica
- Avaliação hidrogeológica (caudal, escoamentos subsuperficiais)
- Geoquímica (análise química dos elementos e sua variação espacial)

2. Modelação

- Identificação dos poluentes
- Avaliação dos riscos dos poluentes e definição de prioridades
- Especiação química
- Obtenção de uma sequência de precipitação/extracção dos poluentes

3. Modelos conceptuais

- Avaliação das tecnologias de reabilitação ambiental disponíveis
- Avaliação das estruturas auxiliares às TRA (ex.: PRB)
- Avaliação das formas (volumes e áreas) das estruturas do TP
- Teste escala piloto em laboratório
- Determinação das combinações de tecnologias mais adequadas ao local

4. Implementação à escala real

- Plano de monitorização dos diferentes sistemas em uso
- Avaliação dos resultados e identificação de possíveis melhorias no TP

Sequência das tecnologias de remediação

Com os dados obtidos neste trabalho, assim como o angariado tanto no TP da Urgeirça como nos existentes na Cunha Baixa e Bica, pode-se listar os principais entraves à maior eficácia dos TP. Sendo os principais, nomeadamente, os leitos calcários colmatarem com a precipitação de oxi-hidróxidos de Fe, a dificuldade da substituição das PRB e o favorecimento do aumento do pH no início dos TP em detrimento de se tirar partido das condições de Eh baixo para a precipitação de U. Muitas destas melhorias já foram aplicadas nos novos TP da EDM.

A Figura 7.20 representa uma sequência de um TP teórico, tendo em conta os dados obtidos no presente estudo, nomeadamente da simulação da especiação química usando os dados do TP do Poço 4 pôde-se definir a seguinte sequência:

Ponto 1: Um TP semelhante ao TPP4 deveria tirar partido do baixo Eh e pH no início do trajecto, condições que ocorrem normalmente em todos os ambientes mineiros, desenhando um tanque de betão, preenchido com terra vegetal, com um sistema de *wetland* em condições anóxicas como o desenhado por Gusek (2008). Tirando partido dessas condições, seria favorecida a precipitação de U nas lamas que posteriormente seriam removidas por sistemas como os presentes no TPP4.

Ponto 2: De seguida, uma sequência de tanques com vários desníveis ou com anteparas favorecendo as condições de oxidação, o aumento do pH e do Eh de forma a promover a

precipitação dos oxi-hidróxidos de Fe e do Ra ao longo do seu trajecto. O número de tanques e desníveis dependerá das concentrações destes metais, da área e cotas disponíveis assim como do caudal histórico do local, de forma a permitir determinar o tempo de retenção (TR) ideal para o caso.

Ponto 3,4 e 5: A água seria encaminhada para de um sistema conjugado de PRB paralelas, a primeira de matéria orgânica, seguida de electrorremediação, ambas de fácil substituição com o objectivo de sequestrarem o U e ainda um tanque controlo para se comparar a eficiência destas tecnologias.

Ponto 6: Posteriormente a água seria encaminhada por um percurso desnivelado, com um leito de calcário, com o objectivo do favorecimento do aumento do pH a níveis aceitáveis, especialmente para as plantas presentes no sistema. A maior parte dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn já terão precipitado, aumentando o tempo útil de vida do calcário, evitando assim a sua colmatção.

Ponto 7: A fase final de um TP deverá ser constituída por duas a quatro lagoas de Fitoestabilização, dependendo do tempo de retenção pretendido. Constituída por plantas acumuladoras ou estabilizadoras de radionuclídeos e/ou outros metais. Idealmente, com volumes elevados para aumentar o tempo de retenção no TP e podendo servir como sistema de segurança para um aumento do caudal atípico.

Ponto 8: O ponto final do TP, onde os efluentes seriam descarregados no sistema hidrológico local, com os parâmetros físico-químicos e químicos dentro dos limites legais.

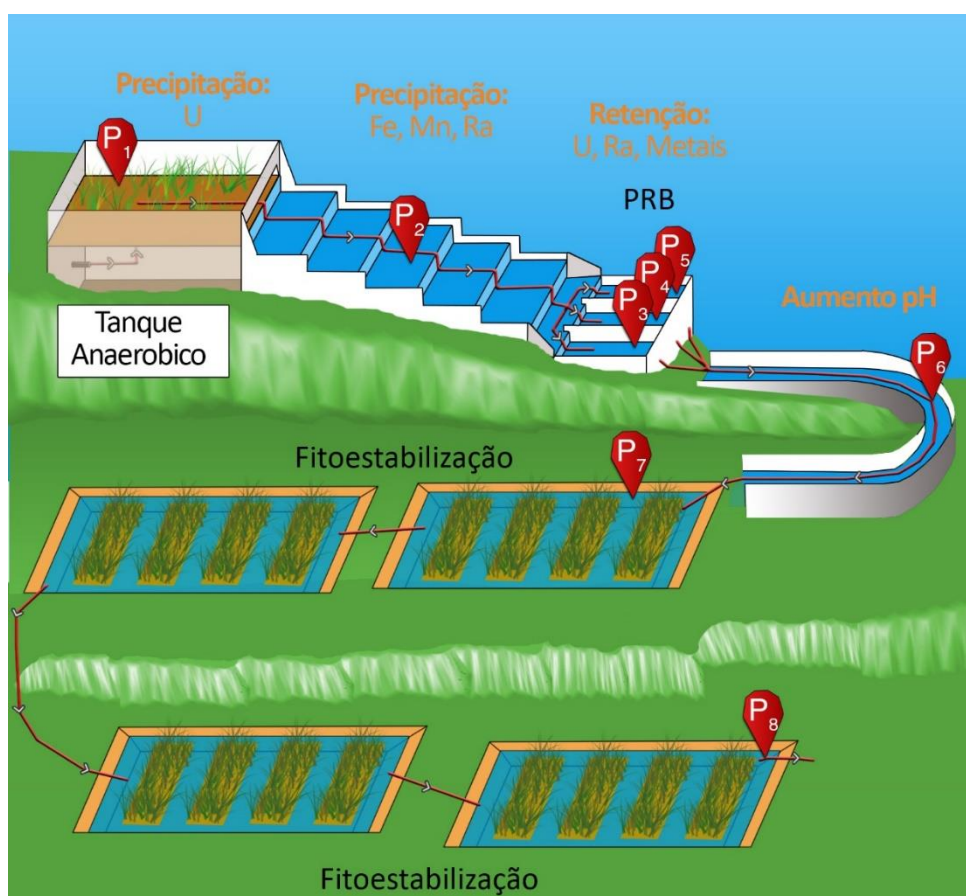


Figura 7.20 Sequência de dimensionamento de um TP





8 Conclusões

8.1 Científicas

Da análise da evolução temporal do Tratamento passivo (TP) verifica-se que ocorre uma estabilização da maior parte dos parâmetros ao longo do tempo a partir de 2014, quer temporal, quer espacialmente, com uma clara diminuição dos teores dos metais e dos valores da condutividade eléctrica, acompanhados por um gradual aumento do pH.

O elemento U tem uma variação singular, existindo indícios de um comportamento cíclico, podendo estar relacionado com a variação do nível freático nas épocas seca e húmida, favorecendo os processos de oxidação e, por conseguinte, a sua mobilização. O U é posteriormente transportado essencialmente sob forma dissolvida nas águas, no entanto, devido à falta de representatividade do estudo efectuado, serão necessárias mais análises para comprovar essa hipótese. Espacialmente existe uma diminuição da sua concentração.

Lamas

A análise das amostras das lamas do TP mostrou a existência de níveis elevados de U (104 mg kg^{-1}), com as concentrações mais elevadas registadas nas bacias da confluência dos dois trajectos (T1 e T2). Os factores de concentração (FC), calculados em função a valores médios globais do U nas amostras de lamas indicam um enriquecimento neste elemento relativamente aos teores em sedimentos não contaminados (4 a 38).

Para além do U existem outros metais pesados com concentrações relevantes como o As e o Pb, preferencialmente alguns pontos do Trajecto 1 do TP, atingindo valores máximos de 2950 mg kg^{-1} e 106 mg kg^{-1} , respectivamente). Teores de Be, Co, Ni e Zn moderadamente elevados também foram determinados nos tanques LA3 e LC4.

As análises ainda que preliminares à relação entre a matéria orgânica e a concentração de U na amostragem feita durante o estágio revela uma associação, provavelmente a matéria orgânica está ligada a mecanismos de sequestração de U.

Águas

Usando os valores de qualidade para águas de consumo humano (ACH), cujos valores contém uma maior exigência do que o TP terá de obedecer, a maior parte dos elementos analisados nas águas do TP está dentro dos limites legais para ACH no final do TP.

O pH, condutividade eléctrica, Na, Fe, Mn, SO_4^{2-} , Cl^- , apresentam valores históricos dentro dos limites legais.

O ^{226}Ra , ^{234}U e ^{238}U apresentavam no passado alguns valores acima dos limites legais, mas nas últimas campanhas houve um decréscimo e os teores actualmente situam-se abaixo desse limite. Apenas se encontraram valores acima dos limites legais no início do TP.

Os valores dos Factores de Concentração para o U nas águas são sempre superiores a 1, variando de 6 a 8267, o que evidencia um enriquecimento destas águas em U, principalmente nas bacias B do TP, o que seria de esperar.



A análise efectuada às águas recolhidas na campanha do estágio, de forma a completar a análise do programa de monitorização do TP, revelou a presença de concentrações de metais pesados (Zn, Cu, Cd, Co, Ni e Pb) na água superiores aos inicialmente detectados nas campanhas de amostragem históricas, como se pode verificar no diagrama de Ficklin, no entanto, estes encontram-se dentro dos limites para ACH.

Os resultados, ainda que preliminares, mostraram algumas diferenças entre os resultados obtidos pelos métodos de ICP-MS e CL no cálculo de U_{total} , notavelmente, no ponto B2 onde existe uma diferença de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ entre as duas amostragens. Mais estudos devem ser efetuados para melhor avaliar eventuais diferenças entre métodos analíticos empregues na determinação de parâmetros radiológicos.

Plantas

A análise das plantas presentes nas diferentes bacias do TP, mostra uma preferencial acumulação de U (33 mg kg^{-1}) nas raízes da espécie usada (*Typha latifolia* L.), assim como de outros metais pesados, designadamente de As (84 mg kg^{-1}) e Zn (58 mg kg^{-1}).

Os Factores de Concentração calculados para o U nas raízes das plantas são claramente elevados [R4 (113), R5 (829) e R6 (564)], não havendo translocação para as folhas [F4 (0,8), F5 (1,8) e F6 (0,9)].

Os resultados mostraram também que não existe impacto do TP na envolvente. As amostragens realizadas no Poço de Santa Barbara mostraram que existe correspondência com os resultados dos A1 e B1. As análises efectuadas ao A23, um poço de irrigação a norte do sistema, mostram valores de U muito baixos.

Por conseguinte, pode-se afirmar que as exsurgências (A1 e B1) ricas em U^{6+} provêm do nível 1 das galerias da mina da Urgeiriça. Com alguma influência de águas meteóricas que devem estar em ligação hidráulica através de falhas presentes no local.

Esquema de dispersão do U

O TPP4 é um sistema semiaberto bastante complexo, com inúmeras variáveis a ter em conta, pode-se identificar a fonte de U nas exsurgências A1 e B1, interligadas entre si, originárias no poço 4, com alguma influência de águas meteóricas.

Pela análise da especiação química e a simulação elaborada, pode-se assumir que a precipitação do U é acentuada em ambientes redutores, e o Eh este têm um papel mais fundamental do que a variação do pH.

Assim a dispersão do U no TP é feita de forma dissolvida ou complexada com bicarbonatos na água que ao reagir com óxi-hidróxidos de Fe e matéria orgânica são adsorvidos por estes ou acumulados nas raízes das plantas.

Os meios de deposição de U no TP são essencialmente as lamas e as plantas das bacias.



8.2 Empresariais

Comparação dos sistemas de gestão

Comparando o modelo usado pela EDM e o Modelo de Reabilitação Sustentável (MRS), como definido no Capítulo 2.4.1, na Figura 2.10, o MSR definido por NICOLE (2010) está dividido em duas partes essenciais, a Gestão Sustentável e a Avaliação sustentável. Em termos de Gestão sustentável, embora a EDM não possua um procedimento escrito ou publicado, os processos descritos na Gestão Sustentável são seguidos pela EDM em traços gerais nas obras acompanhadas.

As maiores diferenças entre os modelos estão ligadas à estratégia do MSR de tentar envolver a sociedade civil nos diferentes passos das soluções de reabilitação ambiental, desde a sua escolha, à avaliação e optimização da tecnologia. Embora não exista na sociedade portuguesa uma grande cultura de participação pública informada, o modelo de MSR foi definido com o objectivo de criar e fortalecer uma sociedade mais participativa e informada. Embora esta abordagem contenha riscos, seria uma oportunidade de a sociedade se aperceber da importância do papel da EDM no contexto nacional, nomeadamente na reabilitação ambiental de áreas mineiras degradadas e aumentar a consciencialização sobre a temática da reabilitação ambiental.

Levantamento das tecnologias de reabilitação ambiental

Foi efectuado o levantamento de todas as minas reabilitadas (Figura 2.20), assim como os métodos usados para a sua reabilitação. Na totalidade, das 175 minas inventariadas, 95 já foram sujeitas a obras de recuperação ambiental. Na região uranífera, apenas duas minas de médio porte (Castelejo e Quinta do Bispo) estão a aguardar reabilitação, a mina do Castelejo encontra-se em fase de concurso público e a Quinta do Bispo em planeamento. No resto do país existem ainda outras minas importantes pelo seu impacto ambiental por reabilitar, como por exemplo as áreas mineiras da Caveira e Pintor e Palhal.

Avaliação das tecnologias de reabilitação ambiental usadas no TP

A avaliação da tecnologia de Carvão activado, utilizada como teste no TP, foi efectuada baseando-se na comparação das concentrações entre os valores da bacia de carvão activado e as duas estações de controlo, período de vida útil da Barreira reactiva permeável (PRB) foi de aproximadamente 8 meses, retirando nesse período $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de U, quando comparado com o tanque anterior B2. Neste momento, deverá ser necessária promover a sua substituição, observando-se os possíveis fenómenos de desorção de U, retido anteriormente na PRB.

A eficiência da PRB de barite, construída de forma a precipitar o Ra dissolvido na água, não é total devido ao facto de o Ra precipitar essencialmente na C4, pelo que o aporte de Ra dissolvido na água na PRB de barite é reduzido.

A técnica de Fitoestabilização provou estar a funcionar e acumular, para além de U, outros metais pesados. Comparando-a os resultados obtidos com bibliografia verifica-se que estas concentrações ainda estão longe de atingir os valores máximos, podendo-se afirmar que não é necessária a promover a sua substituição.



Avaliação da eficiência global do TP em U

A avaliação da eficiência global do TP foi calculada com recurso à comparação da média da concentração de U pontos B2, o mais representativo da exsurgência que possui maior teor de U e a média dos valores de C6 nos mesmos períodos analisados. A média de concentração de U no B2 e C6 foi respectivamente de $198 \mu\text{g L}^{-1}$ e $175 \mu\text{g L}^{-1}$, assim a eficiência do TP situa-se na ordem dos 88,36%

Melhoria do TP do Poço 4

Para além destas soluções empregues no TP do poço 4, existem em fase piloto outras tecnologias, como PRB de matéria orgânica, electrorremediação ou hidroxiapatite que podem ter um papel importante em futuros TP.

Existindo dois tanques de controlo do B3CA, um destes poderia ser transformado para a aplicação de uma destas tecnologias, como forma de teste para avaliação no terreno a sua eficiência. Nomeadamente PRB de matéria orgânica com um esquema semelhante ao do sistema na Cunha Baixa de forma a promover a precipitação e/ou captura de U presente na água. Outro local possível, seria a transformação dos tanques de barite, um aplicando a tecnologia e outro servindo de controlo.

A electrorremediação para remoção de espécies carregadas, (ex.: metais pesados da água) poderia desempenhar um papel importante para a remoção de metais tendo em conta as taxas de remoção que esta tecnologia apresenta (96%) (Kim et al., 2012). Embora não sendo directamente um sistema passivo de reabilitação ambiental, pois usa corrente eléctrica para o seu funcionamento, poderia ser aplicada com o auxílio de um painel solar.

Plano de monitorização

O plano de monitorização regular que se realiza com um âmbito mensal poderia incluir a análise ao catião Mg, possibilitando assim a classificação das águas de acordo com o diagrama de Piper, assim como analisar a evolução das características das águas.

O plano de monitorização poderia ainda incluir uma análise química bianual, em Março/Setembro (sendo o período com maiores oscilações nas concentrações de U) de lamas, plantas e águas presentes, analisando para além dos já presentes no plano de amostragem normal para as águas, os metais pesados (As, Cr, Cu, Zn), assim como a percentagem de matéria orgânica presente nas lamas para confirmar os dados preliminares encontrados neste trabalho.

Análises futuras

Uma análise às fracções particuladas e dissolvidas de U permitiria validar as conclusões que este trabalho apresenta da análise da campanha de amostragem e a especiação química.

Fora do âmbito desta dissertação fica a caracterização das comunidades microbióticas presentes no sistema passivo. Seria interessante no futuro identificar e caracterizar as espécies presentes no TP, assim como a sua fisiologia para avaliação da sua interacção com a remediação no TP.

Uma análise aos isótopos de deutério permitiria a identificação da origem das águas do B1 e se estas estão, como tudo indica, relacionadas com as A1.



8.3 Auto-avaliação

A avaliação do estagiário definiu-se com base nos indicadores, estabelecidos pelo mesmo, aquando do início do estágio e aos quatro objectivos iniciais definidos pela EDM. O foco desta análise é relativa às decisões e acções executadas pelo estagiário.

- Arquivo – superadas as 100 digitalizações por semana e 2000 no total;
- Monitorização – compreendidos os processos de monitorização, utilização e calibração dos aparelhos usados. Assim como a visita a 50 áreas mineiras degradadas;
- Acompanhamento de obra - processos e fases de obras de reabilitação ambiental e o acompanhamento de vistorias e reuniões de obra nas obras em decurso da EDM;
- Análise ao TP – foi investigada a sua evolução, realizado o tratamento dos dados do TP, assim como a sua caracterização geoquímica e modelação geofísica;
- Globalmente – foi mantido um registo semanal das actividades e progresso obtido com a empresa, assim como o planeamento para a semana seguinte e relatórios a cada trimestre dos progressos efectuados assim como do plano estabelecido.

Durante os 6 meses na empresa, o estagiário utilizou diariamente um dosímetro, medindo a sua exposição à radiação durante o período, obtendo um valor de 0,41 mSv/ano, cujo valor se encontra dentro dos valores estabelecidos para áreas graníticas de 2mSv/ano (Silveira, 2001)

Competências

Em relação às competências adquiridas ou apuradas durante o período do estágio, o estagiário contactou com diferentes procedimentos utilizados pela empresa nas campanhas de monitorização assim como nas diferentes fases de obra de reabilitação ambiental. Com a abertura por parte da EDM, foi possível a aplicação dos mais variados conhecimentos académicos e levou ao uso ou aprendizagem de vários programas em ambiente empresarial. Conhecimento usado em prol do teste de várias hipóteses formuladas durante o período decorrido possibilitou um estudo mais profundo da área em questão, assim como tornou o estágio mais abrangente e enriquecedor

Foi possível entrar em contacto com os diferentes *stakeholders*, EDM, proprietários de terrenos, responsáveis políticos, associações ambientalistas, antigos trabalhadores e sociedade em geral, e assim entender os diversos pontos de vista e preocupações e a interligação entre os seus direitos e deveres.

O arquivo histórico da mina foi um dos mais valiosos recursos para a realização deste trabalho, a oportunidade de elaborar *data minning* nos documentos e materiais presentes no arquivo, facilitou bastante a obtenção de informação e dados relativos ao TP.

Actividades planeadas e realizadas

Os objectivos delineados por parte do estagiário embora sendo ambiciosos, a sua grande maioria foram alcançados, utilizando todos os meios ao seu dispor e de destacar o apoio incondicional quer por parte da EDM e da UA.

O levantamento do histórico da área mineira da Urgeiriça e área uranífera foi feito com recurso à consulta de vários artigos científicos, mas em grande parte foi um resultado



secundário das responsabilidades da organização do arquivo histórico da mina. Tirando partido desse acesso, o estagiário teve acesso aos mais variados documentos obtendo uma visão mais clara da evolução da região uranífera das Beiras.

Não foram efectuadas as campanhas geofísicas, foram por sua vez tratados os dados geofísicos de uma campanha feita no local por uma empresa subcontratada da EDM, conjugados com a análise dos tarolos de sondagens de piezómetros construídos no TP e presentes no arquivo da mina.

Foi feita uma campanha de recolha de amostras, para a caracterização geoquímica das lamias, plantas e águas, possibilitando a sua análise mais detalhada do TP.

Foi ainda, feito o levantamento das TRA usadas pela EDM em todas as 175 minas degradadas .

Foi ainda elaborada a avaliação possível das TRA usadas no TP com os dados obtidos, assim como o cálculo da eficiência global do TP.

Os objectivos principais foram atingidos, preferidos em detrimento de algumas actividades secundárias planeadas, que poderiam ter sido mais profundamente desenvolvidas. Nomeadamente, a ferramenta planeada para avaliação das tecnologias de modo qualitativo, embora tendo sido elaborada, por falta de dados concretos não pode ser posta em prática.

Da mesma forma, a análise às rochas da envolvimento do TP, não pode ser concretizada porque o estagiário não ter tido em conta a linha temporal do acesso aos equipamentos da Universidade.

No dimensionamento de um TP, foi efectuada a primeira fase planeada, a modelação deste. Não foi possível fazer um levantamento mais das condições de cálculo para o dimensionamento dos diferentes sistemas dentro de um TP;

Inovação Adaptação Motivação Forças	Exigência pessoal Desfoque Falta de um livro de estilo de escrita Fraquezas
Oportunidades Visita a áreas mineiras Acesso ao arquivo Equipas multidisciplinares	Ameaças Dependente de várias pessoas Logística Monetário / Tempo

Em suma, uma análise SWOT é apresentada na Figura 8.1., apresentando as Forças e fraquezas relativas ao estagiário e as Oportunidades e Ameaças intrinsecamente ligadas a condicionantes externas.

As forças estão representadas, na capacidade de adaptação, motivação e inovação por parte do estagiário relativamente às responsabilidades que lhe foram apresentadas.

Figura 8.1 Análise SWOT à dissertação

Podem-se destacar como principais pontos de aprendizagem a criação de um livro de estilo para a apresentação de dados, concordado com todas as partes envolvidas, para tornar mais eficiente a escrita da dissertação, diminuindo o tempo de formatação da mesma.



Assim como, a escolha de objectivos mais claros, tendo em conta as restrições temporais que poderiam ter sido tido em conta.

Nomeadamente, as ameaças externas, ligadas ao tempo disponível durante o verão de acesso a equipamentos académicos e restrições temporais de agenda dos profissionais que colaboraram com este trabalho.

As maiores oportunidades foram como já referido anteriormente, o acesso ao arquivo da mina, mas também as várias oportunidades de visita a áreas mineiras aquando da monitorização das minas ou reuniões de obras representou uma grande fonte de conhecimento. O mais importante, no entanto, foi o contacto com as equipas multidisciplinares da EDM, cujo conhecimento em muitos assuntos completava o disponível pelo estagiário, resultando numa aprendizagem mais completa e multidisciplinar.

Avaliação geral

As *milestones* e *deadlines* definidas foram cumpridas, excepção feita apenas à entrega final do documento, devido às limitações temporais mencionadas anteriormente.

Os objectivos primordiais do estágio foram cumpridos, bem como as responsabilidades incumbidas ao estagiário.

Este estágio representou para o estagiário, uma experiência bastante enriquecedora em termos profissionais, e foi claramente uma enorme oportunidade para colocar em prática os conhecimentos académicos adquiridos na Universidade de Aveiro.





9 Referências Bibliográficas

- Abd El-Naby, H. H., & Dawood, Y. H. (2008). Natural attenuation of uranium and formation of autunite at the expense of apatite within an oxidizing environment, south eastern desert of Egypt. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3741–3755. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.09.011>
- Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments*. New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>
- Azevedo, M. R., Aguado, B. V., Nolan, J., Estela Martins, M., & Medina, J. (2005). Origin and emplacement of syn-orogenic Variscan granitoids in Iberia the Beiras massif. *Journal of the Virtual Explorer*, 19(7).
- Bittencourt, S., & Filho, D. (2007). Hidrogeoquímica e aplicação em prospeção geoquímica. In *Prospecção Geoquímica*.
- Carta militar de Portugal N°200. (1992). *Carta militar de Portugal N°200* (2nd ed.).
- Carvalho, E., Diamantino, C., & Pinto, R. (2016). Environmental Remediation of Abandoned Mines in Portugal – Balance of 15 Years of Activity and New Perspectives. In Mining Meets Water – Conflicts and Solutions (Ed.), *IMWA 2016* (pp. 554–561).
- Carvalho, F. P., Oliveira, J. M., & Lopes, I. (2006). O complexo mineiro da Urgeiriça : 2 . Radioactividade no sistema hidrogeológico sub-superficial (pp. 459–462).
- Carvalho, L. H. B. de, Martins, J. Á., & Barros, R. M. F. (1962). *Notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal - Folha 17 C*. (IGC, Ed.).
- Chung, A. P., Sousa, T., Pereira, A., & Morais, P. V. (2014). Microorganisms – Tools for bioremediation of uranium contaminated environments. In *Procedia Earth and Planetary Science* (Vol. 8, pp. 53–58). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.05.012>
- Cordeiro, J., Freire, A. P. ., & Fiúza, A. M. . (1983). In situ leaching of Urgeiriça Mine. In *Technical comitee meeting advances in uranium ore processing and recovery from non-conventional resources*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- Cruz, S., & Viera, C. (2009). Requalificação Ambiental Do Aterro De Rejeitados Da Barragem Velha Da Mina Da Urgeiriça.
- Dill, H. G. (2010). The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, 100(1–4), 1–420. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.10.011>
- EDM. (2011). *a Herança Das Minas Abandonadas. O Enquadramento E a Actuação Em Portugal*.
- EDM. (2014). Prospecção geofísica por meios eléctricos na mina da Urgeiriça. Relatório Técnico.
- EDM. (2016). Sítio online da EDM. Retrieved January 1, 2016, from <http://www.edm.pt/>
- ENU. (n.d.). *Relatório Interno ENU*.
- ENU. (1984). VI Semana da Geoquímica - Visita à ENU (p. 11).
- EPA. (2015). CLU-IN | TechDirect and Newsletters > TechDirect. Retrieved June 1, 2015, from <https://clu-in.org/techdirect/>
- Favas, P. J. C., & Pratas, J. (2013). Uptake of uranium by native aquatic plants: potential for bioindication and phytoremediation. *E3S Web of Conferences*, 1, 13007. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20130113007>



- Favas, P. J. C., Pratas, J., Varun, M., D'Souza, R., & Paul, M. S. (2014). Accumulation of uranium by aquatic plants in field conditions: Prospects for phytoremediation. *Science of the Total Environment*, 470–471, 993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.067>
- Ferguson, C., Kasamas, H., & Denneman, C. (1999). Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. *The Netherlands*, 2, 107–121.
- Ficklin, W. H., Plumlee, G. S., Smith, K. S., & McHugh, J. B. (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *Proceedings of the 7th International Symposium on Water–Rock Interaction*, 381–384.
- Francis, A. (1998). Bioremediation of uranium contaminated soils and wastes. *Brookhaven National Laboratory*, 1–7.
- Fron del, Judith; Fleischer, M. (1950). a Glossary of Uranium- and Thorium-Bearing Minerals, (April).
- Fron del, C. (1958). Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium. *CEUR Workshop Proceedings*, 1542(1064), 400. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Gavrilescu, M., Pavel, L. V., & Cretescu, I. (2009). Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 475–510. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.103>
- Georgi, A., Schierz, A., Mackenzie, K., & Kopinke, F.-D. (2015). Colloidal activated carbon for in-situ groundwater remediation — Transport characteristics and adsorption of organic compounds in water-saturated sediment columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 179, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.05.002>
- Goldschmidt, B. (1989). Uranium's scientific history 1789 - 1939. In *Fourteenth International Symposium held by the Uranium Institute in London*. Retrieved from <http://ist-socrates.berkeley.edu/~rochlin/ushist.html>
- Gomes, H. I., Dias-Ferreira, C., & Ribeiro, A. B. (2012). Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere*, 87(10), 1077–1090. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.037>
- Graçadaquímica. (2016). A Graça da Química. Retrieved from <http://www.agracadaquimica.com.br/index.php?&ds=1&acao=quimica/ms2&i=22&id=513>
- Gusek, J. (2008). Passive Treatment 101: An Overview of the Technologies 1 By James J. Gusek, P.E. 2 (pp. 1–13). EPA/National Groundwater Association's Remediation of Abandoned Mine Lands Conference.
- Inácio, M., Pereira, V., & Pinto, M. (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(1–2), 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.10.004>
- IPMA. (2016). Mapas de precipitação média. Retrieved August 1, 2016, from <http://www.ipma.pt/pt/oclima/monitorizacao/>
- Ismail, A. F., & Yim, M. S. (2015). Investigation of activated carbon adsorbent electrode for electrosorption-based uranium extraction from seawater. *Nuclear Engineering and Technology*, 47(5), 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.net.2015.02.002>
- John, A. M. S., Catrall, R. W., & Kolev, S. D. (2010). Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric



- acid. *Journal of Membrane Science*, 364(1–2), 354–361.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.039>
- Jost, H., Franz, J., & Lindermayer, Z. (2007). Associação geoquímica de depósitos de minerais metálicos e não-metálicos. In *Prospecção geoquímica*.
- Kim, G. N., Kim, S. S., Park, H. M., Kim, W. S., Moon, J. K., & Hyeon, J. H. (2012). Development of complex electrokinetic decontamination method for soil contaminated with uranium. *Electrochimica Acta*, 86, 49–56.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.041>
- Kim, G. N., Shon, D. Bin, Park, H. M., Lee, K. W., & Chung, U. S. (2011). Development of pilot-scale electrokinetic remediation technology for uranium removal. *Separation and Purification Technology*, 80(1), 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.009>
- Krestou, A., Xenidis, A., & Pannias, D. (2004). Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite. *Minerals Engineering*, 17(3), 373–381.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.019>
- Lee, J., An, J., Kim, J. A., & Yoon, H. O. (2016). Effectiveness of activated carbon disk for the analysis of iodine in water samples using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Chemosphere*, 142, 72–76.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.017>
- Li, J., & Zhang, Y. (2012). Remediation technology for the uranium contaminated environment: a review. *Procedia Environmental Sciences*, 13(2011), 1609–1615.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.01.153>
- Liu, J., Zhao, C., Zhang, Z., Liao, J., Liu, Y., Cao, X., ... Liu, N. (2016). Fluorine effects on U(VI) sorption by hydroxyapatite. *Chemical Engineering Journal*, 288, 505–515.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.045>
- Mattoso, S., & Formoso, M. (2007). Princípios básicos para a prospecção geoquímica. In *Prospecção geoquímica*.
- Mellah, A., Chegrouche, S., & Barkat, M. (2006). The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 434–441.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.045>
- Misra, K. (1999). *Understanding Mineral Deposits*. Kluwer Academic Publishers.
- NEA OCDE. (2006). Forty Years of Uranium Resources , Production and Demand in Perspective “ The Red Book. *Perspective*.
- NEA OCDE. (2014). Uranium 2014 : Resources , Production and Demand, 488.
<https://doi.org/10.1787/uranium-2014-en>
- Neiva, A. M. R., Carvalho, P. C. S. de, Antunes, I. M. H. R., Santos, A. C. T. dos, & Cabral-Pinto, M. M. da S. (2015). Spatial and temporal variability of surface water and groundwater before and after the remediation of a Portuguese uranium mine area. *Chemie Der Erde - Geochemistry*, 75(3), 345–356.
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2015.06.001>
- NICOLE. (2002). Discussion paper on : Need for sustainable land management : Role of a Risk assessment based approach Contents Discussion paper :
- NICOLE. (2010). NICOLE Road Map for Sustainable Remediation, (September), 1–4.
- Noubactep, C., Meinrath, G., & Merkel, B. J. (2005). Investigating the mechanism of uranium removal by zerovalent iron. *Environmental Chemistry*, 2(3), 235–242.



- <https://doi.org/10.1071/EN05003>
- Oliveira, V. M. G. de, Ribeiro, L. F. T., & Silva, M. C. R. da. (2014). Hydrogeologic characterization of the abandoned mining site of castlejo, Portugal by VLF-EM & RMT-R geophysical surveying. *Geofísica Internacional*, 53(2), 135–151. [https://doi.org/10.1016/S0016-7169\(14\)71496-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7169(14)71496-5)
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*.
- Pérez-Estaún, A., BEA, F., BASTIDA, F., MARCOS, A., CATALÁN, J. R., POYATOS D.M., ... LODEIRO, F. G. (2004). Capítulo 2.- Macizo Ibérico. In J. A. Vera (Ed.), *Geología de España* (pp. 21–25). Madrid: Sociedad Geológica de España; Instituto geológico y mineiro de España.
- Pinto, R. (2015). *Recuperação Ambiental de Áreas Mineiras dos Radioativos Rui Pinto Recuperação Ambiental de Áreas Mineiras dos Radioativos O Grupo dos "Radioativos" – Diversidade de Situações*.
- Pinto, R., Oliveira, Z., Diamantino, C., & Carvalho, E. (2016). Passive Treatment of Radiactive Mine Water in Urgeirica Uranium Mine, Portugal. In IMWA (Ed.), *Mining Meets Water – Conflicts and Solutions* (pp. 881–888).
- Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions, American Geophysical Union*, 25(6), 914. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- PIRAMID Consortium. (2003). *Engineering guidelines for the passive remediation of acidid and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters*. *Ecological Engineering* (Vol. 35). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.08.016>
- Portugal, M. (1971). Jazigos Uraníferos Portugueses Jazigos de Au-Ag-Sulfuretos do Norte de Portugal.
- Reimann, C., & Caritat, P. de. (1998). *Chemical elements in the environment : factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer.
- Relatório Interno CPR. (n.d.). *Relatório Interno CPR*.
- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, R. B., Soares, A. F., Zbyszewski, G., ... Monteiro, J. H. (1979). *Introduction à la Géologie Générale du Portugal*. (Serviços Geológicos de Portugal da Direcção-Geral de Geologia e Minas, Ed.). Lisboa.
- Rich, R. A., Holland, H. D., & Petersen, U. (1977). *Hydrothermal uranium deposits*. Elsevier Scientific Pub. Co.
- Risco, C., Rodrigo, S., López-Vizcaíno, R., Sáez, C., Cañizares, P., Navarro, V., & Rodrigo, M. A. (2016). Electrokinetic flushing with surrounding electrode arrangements for the remediation of soils that are polluted with 2,4-D: A case study in a pilot plant. *Science of the Total Environment*, 545–546, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.065>
- Silveira, B. (2001). Impacte radiológico da exploração de Urânio em Portugal. *Geonovas*, (15).
- Simon, F. G., Biermann, V., Segebede, C., & Hedrich, M. (2004). Behaviour of uranium in hydroxyapatite-bearing permeable reactive barriers: Investigation using ²³⁷U as a radioindicator. *Science of the Total Environment*, 326(1–3), 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.005>



- Smith, K. S. (2007). Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments. *The Geological Society of America Reviews in Engineering Geology*, 17(3), 25–45. [https://doi.org/10.1130/2007.4017\(03\)](https://doi.org/10.1130/2007.4017(03)).
- Stille, H. (1924). *Grundfragen der vergleichenden Tektonik*. Berlin: Gebrüder Borntraeger.
- Tartèse, R., Boulvais, P., Poujol, M., Gloaguen, E., & Cuney, M. (2013). Uranium Mobilization from the Variscan Questembert Syntectonic Granite During Fluid-Rock Interaction at Depth. *Economic Geology*, 108(2).
- Thadeu, D. (1965). *Carta Mineira de Portugal - Notícia Explicativa*.
- USGS. (2016). Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology | USGS Fact Sheet 087-02. Retrieved January 15, 2016, from <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
- Vegter, J., Lowe, J., & Kasamas, H. (2002). *Sustainable management of contaminated land: an overview*. Umweltbundesamt GmbH (Federal Environment Agency Ltd) Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien, Austria (Vol. 1st).
- Vik, E., & Bardos, P. (2002). *Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe*.
- Wikimedia. (2016). Uranium Decay Chain. Retrieved January 15, 2016, from https://en.wikipedia.org/wiki/Decay_chain

Referências de Legislação

- Decreto-Lei 11/87 de 7 de abril. Diário da República N.º81/87 – 1 Série. Lisboa: Ministério do Ambiente*
- Directiva Europeia 2013/59/EURATOM de 5 de dezembro. Jornal Oficial da União Europeia L13/1.*
- Decreto-Lei 222/2008 de 7 de Fevereiro. Diário da República N.º223/08 – 1 Série. Lisboa: Ministério da Saúde*
- Portaria N.º 44/2015 de 20 de Fevereiro. Diário da República N.º36/15 – 1 Série. Lisboa: Ministério do Ambiente*
- Directiva Europeia 2004/35/CE de 21 abril. Jornal Oficial da União Europeia L143/56.*
- Decreto-Lei 147/2008 de 25 de julho. Diário da República N.º145/08 – 1 Série. Lisboa: Ministério da Ambiente.*
- Directiva Europeia 2006/21/CE de 15 de março. Jornal Oficial da União Europeia L102/15.*
- Decreto-Lei 10/2010 de 4 de fevereiro. Diário da República N.º24/10 – 1 Série. Lisboa: Ministério da Ambiente.*
- Decreto-Lei 198-A/2001 de 6 julho. Diário da República N.º155/01 – 1 Série A. Lisboa: Ministério da Economia.*
- Directiva Europeia 2000/60/CE de 23 de outubro. Jornal Oficial das Comunidades Europeias L327/1.*
- Decreto-Lei 77/2006 de 30 de Março. Diário da República N.º64/2331 – 1 Série-A. Lisboa: Ministério do Ambiente*



Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto. Diário da República Nº176/3676 – 1 Série-A. Lisboa: Ministério do Ambiente.

Decreto-Lei 90/90 de 16 de Março. Diário da República Nº63/1296 – 1 Série. Lisboa: Ministério do Ambiente.

Decreto-Lei 130/2012 de 22 de Junho. Diário da República Nº120/12 – 1 Série. Lisboa: Ministério do Ambiente.

Directiva Europeia 2008/105/CE de 16 de Dezembro. Jornal Oficial da União Europeia L348/74.

Directiva Europeia 98/83/CE de 3 de novembro. Jornal Oficial da União Europeia L3/1.

Directiva Europeia 2015/1787 de 6 de outubro. Jornal Oficial da União Europeia L260/6.

Decreto-Lei 306/2007 de 27 de agosto. Diário da República Nº164/07 – 1 Série. Lisboa: Ministério do Ambiente.

Directiva Europeia 2006/118/CE de 12 de dezembro. Jornal Oficial da União Europeia L372/19.

Decreto-Lei 208/2008 de 28 de outubro. Diário da República Nº209/08 – 1 Série. Lisboa: Ministério do Ambiente.

Portaria 702/2009 de 6 de Julho. Diário da República Nº128/4318 – 1 Série. Lisboa: Ministério do Ambiente.

Directiva Europeia 2013/51/EURATOM de 22 de Outubro. Jornal Oficial da União Europeia L296/12.

Norma USEPA CFR440.32 Effluent limitations for mine drainage from open pit and underground uranium mines.

Norma USEPA 40 CFR (Parts 9, 141, 142) National primary drinking water regulations for radionuclides; Final rule.

Guidelines for drinking-water quality 2011, World health organization.

Decreto-Lei 23/2016 de 3 de junho. Diário da República Nº107/16 – 1 Série. Lisboa: Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior

Proposta de Directiva Europeia 2006/86/CE. Jornal oficial da União Europeia

Proposta de Portaria de 2015 Solos Contaminados

Decreto-Lei 59/99 de 2 de março. Empreitadas de Obras públicas – Procedimentos

Ontario Ministry of the Environment. (2011). Rationale for the Development of Soil and Ground Water Standards for use at Contaminated Sites in Ontario. Standards Development Branch. Ontario Ministry of the Environment.



10 Anexos

Listagem de Minas

Anexo 1 Listagem das áreas mineiras

Mina de Radioactivo (Minério)	Mina de Polimetálico (Minério)	Mina de Polimetálico (Minério)
001 A. do Cavalo (U)	062 Bugalho (Cu)	123 Bessa (Sn-W)
002 Alto da Rasa (U)	063 Mociços (Cu)	124 Carris (W-Mo)
003 Alto da Várzea (U)	064 Palhal (Pb)	125 Borralha (W)
004 Barracão (Fábrica) (Ra-U)	065 Caeirinha (Cu)	126 Caeira (Polimetálico)
005 Barroca Funda (U)	066 Moinho da Ordem (Carvão)	127 Chaminé (Au)
006 Barrôco I (U)	067 Alcaria Queimada (Cu)	128 Gouveia de Baixo (As)
007 Barrôco D. Frango (U)	068 Cortes Pereira (Sb)	129 Grou (Sb-Au)
008 Bica (Ra-U)	069 Eira do Brejo - Alcaria Queimada (Mn)	130 Monges (Fe-Polimetálico)
009 Canto do Lagar (U)	070 Ferrarias (Cu)	131 Nogueirinha (Fe-Polimetálico)
010 Carrasca (U)	071 Aljustrel (Polimetálico)	132 Preguiça (Zn-Pb)
011 Carril (U)	072 Algaré (Polimetálico)	133 Vila Ruiva (Zn-Pb)
012 Castelejo (U)	073 Barrigão (Cu)	134 Pintor (W-As)
013 Coitos (U)	074 Monte dos Mestres (Mn)	135 Montinho (Polimetálico)
014 Corga de Valbom (U)	075 Reveza (Polimetálico)	136 Ceife (Pb)
015 Corguinha e Prazos (U)	076 Alvito (Fe)	137 Pinheiro (Pb-Zn)
016 Côtimos (U)	077 Ordes (Sn-W)	138 Mata da Rainha (W-Sn)
017 Cruz da Faia (U)	078 Vieiros (Sn)	139 Penedono (Au)
018 Cunha Baixa (U)	079 Chãs (W)	140 Vieiros (Penedono) (Au)
019 Ervideira (U)	080 Pousadela (W)	141 Ladeira das Vinhas (W-Sn-Qz)
020 Espinho (U)	081 Regoufe (W-Sn)	142 Algarés de Portel (Zn-Pb)
021 Ferreiros (U)	082 Rio de Frades (Sn-W)	143 Arado do Castanheiro (Asbestos)
022 Fontainhas - Gradiz (U)	083 Baloco (Pb-Au)	144 Adória (W-Sn)
023 Fonte Velha (U)	084 Tinoca (Cu)	145 Várzea de Trevões (Pb-Zn-Ag)
024 Fontinha (U)	085 Barca de Alva (W-Sn)	146 Gourim (Sn)
025 Formiga (U)	086 Aparis (Cu)	147 Vale das Gatas (W-Sn)
026 Forte Velho (U)	087 Bofeta (Cu)	148 Cercal / Rosalgar (Mn)
027 Freixinho (U)	088 Defesa das Mercês (Cu)	149 Martinelo (Mn)
028 Freixiosa (U)	089 Juliana (Polimetálico)	150 Saramaga (Mn)
029 Lenteiros (U)	090 Poço das Freitas (Au)	151 Orada (Fe)
030 Luz (U)	091 França (Au-Ag)	152 Várzea (Pb-Zn)
031 Maria Dónis (U)	092 Montesinho (Sn)	153 Braçal (Pb)
032 Mestras (U)	093 Ribeira (W-Sn)	154 Coval da Mó e Bocanha (Pb)
033 Mondego Sul (U)	094 Azeiteiros (Cu)	155 Malhada (Pb)
034 Mortórios (U)	095 Sarzedas (W-Sb-Au)	156 Talhadas (Cu-Pb-Ag)
035 Pai Moniz (U)	096 Pejão - Germunde (Carvão)	157 Costas do Marão/Maria Isabel (Fe)
036 Pedreiros (U)	097 Terramonte (Pb-Zn-Ag)	158 Santa Leucádia (Pb)
037 Pêra do Moço (U)	098 Ferragudo (Mn)	159 Tarouca (W-Sn)
038 Picoto (U)	099 Argemela (Sn)	160 Moncorvo (Fe)
039 Pinhal do Souto (U)	100 Peixeiro (W)	161 Massueime (W-Sn-Li)
040 Póvoa de Cervães (U)	101 Santa Eulália (Sn-W-Ti)	162 Azenhas (Fe)
041 Prado Velho (U)	102 Mostardeira (Cu)	163 Covas (W)
042 Quinta das Seixas (U)	103 Lagoas do Paço (Mn)	164 Almendreiras (W-Sn)
043 Quinta do Bispo (U)	104 Fonte Santa (W)	165 Freixo de Numão (W-Sn)
044 Reboleiro (U)	105 Escádia Grande (Au-Ag)	166 Torrão da Moita (W)
045 Ribeira do Boco (U)	106 Góis - Srª da Guia (W)	167 Lagares - Rebentão (Sn-Nb-Ta-W)
046 Ribeira do Ferro (U)	107 Góis - Vale Pião (Sn)	168 Jales (Au)
047 Rosmaneira (Ra-U)	108 Banjas (Sb-Au)	169 Três Minas (Au)
048 Senhora das Fontes (U)	109 São Pedro da Cova (Carvão)	170 Alto São (Vila Cova) (Fe)
049 Sentinela (U)	110 Tapada do Lobo 2 (Qz-Felds)	171 Miguel Vacas (Cu)
050 Sevilha (U)	111 Caveira (Polimetálico)	172 Argozelo (Sn-W)
051 Tapada dos Mercados (U)	112 Lousal (Polimetálico)	173 Tuela (Sn)
052 Tentinelho (U)	113 Serra de Bois (Sn)	174 Cume (Sn-W)
053 Urgeirica (Ra-U)	114 Monfortinho (Au)	175 Bejanca (W-Sn)
054 Valdante (U)	115 Segura (Ba-Pb-W-Sn)	
055 Vale da Abrutiga (U)	116 Murçós (W-Sn)	
056 Vale d'Arca (U)	117 Raseira (Qz-Felds)	
057 Vale Covo (U)	118 Balança (Mn)	
058 Vale da Videira (U)	119 Chança (Polimetálico)	
059 Vale do Tamão (U)	120 São Domingos (Polimetálico)	
060 Vales (U)	121 São Martinho de Angueira (Sn-W)	
061 São Domingos (U)	122 Freixeda (Au-Ag)	



Registo das digitalizações do arquivo

Anexo 2 Registo da evolução do trabalho de digitalização do arquivo.

	Total	Mensal	Semanal	Diário		Data	Mina	Nome Mina	código		
J a n e i r o	116	222	116	017	017	19-01-2016	042	Quinta das Seixas	000	017	
					047	004	20-01-2016	176	Várzea das Cabras	000	004
						002		002	Alto da Raza	000	002
						002		042	Quinta das Seixas	017	019
						005		177	Vale do Couço	000	005
						017		058	Vale da Videira	000	017
	222		106	069	21-01-2016	043	Quinta do Bispo	000	069		
				021	25-01-2016	043	Quinta do Bispo	069	090		
				025	28-01-2016	018	Cunha Baixa	000	025		
				060	29-01-2016	018	Cunha Baixa	025	085		
F e v e r e i r o	421	104	023	03-02-016	018	Cunha Baixa	085	108			
			072	04-02-2016	043	Quinta do Bispo	090	162			
			009	05-02-2016	048	Sra das fontes	000	009			
			102	06-02-2016	018	Cunha Baixa	108	210			
		111	009	07-02-2016	096	Sra das fontes	009	018			
			057	18-02-2016	018	Cunha Baixa	210	267			
		104	047	19-02-2016	018	Cunha Baixa	267	314			
			033	25-02-2016	018	Cunha Baixa	314	347			
			069	26-02-2016	018	Cunha Baixa	347	416			
			M a r ç o	425	112	045	03-03-2016	018	Cunha Baixa	416	461
018	461	479									
049	04-03-2016	479				528					
102	15-03-2016	018				Cunha Baixa	528	630			
014	17-03-2016				630		644				
030					r01		Radiometrias	000	030		
059					043		Quinta do Bispo	032	091		
1068	108	108			22-03-2016	053	Urgeirça	000	108		
	1210	142	142	31-03-2016	053	Urgeirça	108	250			
A b r i l	1610	400	100	100	08-04-2016	053	Urgeirça	250	350		
			109	109	14-04-2016	053	Urgeirça	350	459		
			041	041	15-04-2016	053	Urgeirça	459	500		
			150	150	22-04-2016	053	Urgeirça	500	650		
M a i	3164	1554	471	050	02-05-2016	053	Urgeirça	650	700		
				080	02-05-2016	005	Urgeirça	700	780		
				187	03-05-2016	053	Urgeirça	780	967		
				098	04-05-2016	053	Urgeirça	967	1065		
				006	05-05-2016	R01	Radiometrias	030	036		
				010		019	Cunha Baixa	644	654		
				040		053	Urgeirça	1065	1105		
				046		09-05-2016	053	Urgeirça	1105	1151	
				329	071	10-05-2016	053	Urgeirça	1151	1222	
					075	11-05-2016	053	Urgeirça	1222	1297	
					093	12-05-2016	053	Urgeirça	1297	1390	
					044	13-05-2016	053	Urgeirça	1390	1434	
			457		012	16-05-2016	053	Urgeirça	1434	1446	
					001		r01	Radiometrias	036	037	
					071		012	Castelejo	000	071	
					075	17-05-2016	012	Castelejo	071	146	
				053	18-05-2016	018	Cunha Baixa	654	707		
				090		043	Quinta do Bispo	091	181		
				001		012	Castelejo	146	147		



o				003	19-05-2016	018	Cunha Baixa	707	710	
				103		043	Quinta do Bispo	181	284	
			048	20-05-2016		096	Sra das fontes	018	066	
	092		065	Semana 23Maio-25Maio	096	Sra das fontes	066	131		
			001		042	Quinta das Seixas	019	020		
			002		039	Pinhal do Souto	000	002		
			001		052	Tentinholho	000	001		
			001		040	Póvoa de cervães	000	001		
			002		024	Fontinha	000	002		
			002		046	Ribeira do Ferro	000	002		
			004		058	Vale da Videira	017	021		
			007		002	Alto da Raza	002	009		
			001		010	Carrasca	000	001		
			001		050	Sevilha	000	001		
			001		007	Barroco D. Frango	000	001		
			001		041	Prado Velho	000	001		
			003		016	Cótimos	000	003		
			266		44	30-05-2016	028	Freixiosa	000	044
					7	31-05-2016	043	Quinta do Bispo	284	291
				17	012		Castelejo	147	164	
				23	055		Vale da Aburtiga	000	023	
				102	055		Vale da Aburtiga	023	125	
				12	01-06-2016	055	Vale da Aburtiga	125	137	
33	033	Mondego Sul		000		033				
28	02-06-2016	033		Mondego Sul	033	061				
348	73	06-06-2016	033	Mondego Sul	061	134				
	91	07-06-2016	033	Mondego Sul	134	225				
	33	08-06-2016	033	Mondego Sul	225	258				
	54		008	Bica	000	054				
	97	09-06-2016	008	Bica	054	151				
	399	147	107	14-06-2016	008	Bica	151	258		
40			033		Mondego Sul	258	298			
072		60	15-06-2016	033	Mondego Sul	298	358			
12		041		Prado Velho	001	013				
062		14	16-06-2016	041	Prado Velho	013	027			
		37		028	Freixiosa	044	081			
		3		018	Cunha Baixa	710	713			
		8		034	Mortórios	000	008			
053		53	17-06-2016	010	Carrasca	001	054			
65		65	20-06-2016	010	Carrasca	054	119			
255	98	64	21-06-2016	010	Carrasca	119	183			
		5		028	Freixiosa	081	086			
		20		007	Barroco D. Frango	001	021			
		9		039	Pinhal do Souto	002	011			
	48	12	22-06-2016	039	Pinhal do Souto	011	023			
		31		038	Picoto	000	031			
		5		024	Fontinha	000	005			
		44		44	24-06-2016	024	Fontinha	005	049	
483	117	117	27-06-2016	012	Castelejo	164	281			
	80	10	28-06-2016	012	Castelejo	281	291			
		70		034	Mortórios	008	078			
	123	123	29-06-2016	034	Mortórios	078	201			
	133	22	30-06-2016	034	Mortórios	201	223			
		45		041	Prado Velho	027	072			
		11		048	Sra das fontes	131	142			
		55		053	Urgeiriça	1446	1501			
	30	7	01-07-2016	018	Cunha Baixa	713	720			
		23		001	A do cavalo	000	023			
Total		4722								



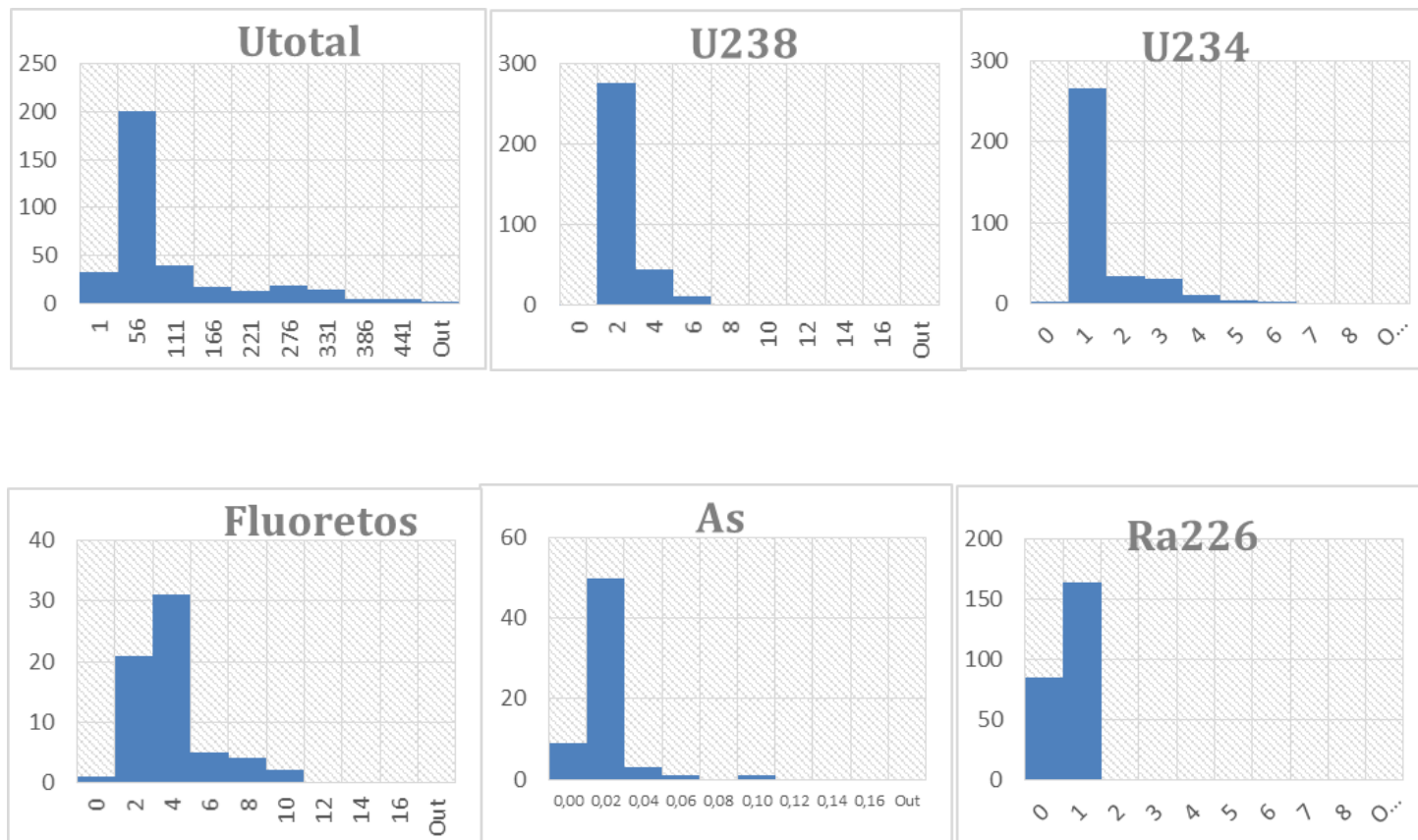
Tratamento estatístico univariado

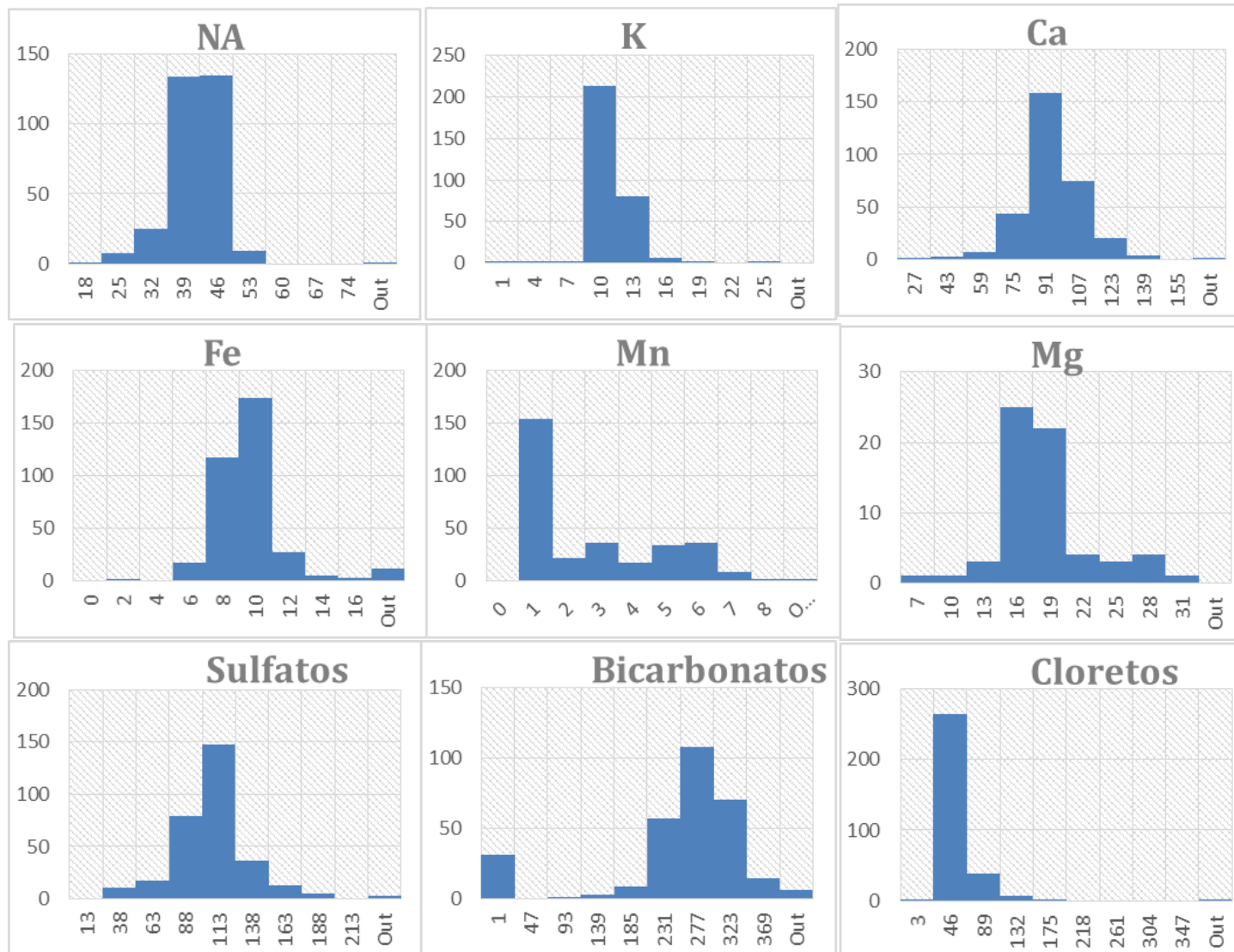
Anexo 3 Tratamento estatístico univariado aos elementos

Univariada	NA	K	Ca	Fe	Mn	P	Al	As	B	Mg	Fluoretos	Sulfatos	carbonato	Cloretos	Nitratos	Ra226	Utotal	U238	U234	pH_situ	atividade	Eh
Média	38,51	9,05	86,60	1,18	2,14	0,09	0,03	0,01	0,35	17,56	3,36	96,92	233,05	43,28	2,62	0,16	68,86	0,95	0,76	7,23	700,53	4,32
Mediana	39,00	9,00	86,00	0,21	1,10	0,05	0,01	0,01	0,26	17,00	3,20	96,00	250,00	39,00	0,40	0,02	26,00	0,40	0,34	7,26	710,00	-10,30
Desv Padrao	5,53	1,87	15,17	1,97	2,22	0,10	0,06	0,01	0,23	4,20	1,92	29,78	90,27	26,41	4,59	0,26	99,27	1,31	0,98	0,54	58,28	72,48
Min	18,00	0,60	27,00	0,02	0,01	0,05	0,01	0,00	0,17	7,00	0,40	13,00	0,67	3,33	0,15	0,0067	0,6670	0,0100	0,0080	5,81	465,00	-114,00
Max	79,00	24,00	170,00	12,00	8,50	0,74	0,30	0,10	1,01	31,00	9,70	230,00	410,00	386,00	18,83	1,00	487,00	9,82	5,80	9,96	849,00	735,00
Curtose	9,87	17,67	4,80	5,62	-0,92	26,67	1145	2104	0,18	1,94	1,69	3,37	2,04	93,03	3,39	152	2,62	7,28	3,59	1,29	1,52	31,47
Assimetria	0,62	2,07	0,25	2,31	0,68	4,88	3,30	4,08	1,11	1,05	1,25	0,87	-1,56	7,97	2,10	1,66	1,84	2,31	1,91	0,25	-0,78	4,23
Percentil 1	36,00	8,00	79,00	0,07	0,19	0,05	0,01	0,00	0,17	15,60	1,95	84,00	220,00	36,00	0,29	0,01	5,30	0,12	0,12	6,84		
Percentil 2	39,00	9,00	86,00	0,21	1,10	0,05	0,01	0,01	0,26	17,00	3,20	96,00	250,00	39,00	0,40	0,02	26,00	0,40	0,34	7,26		
Percentil 3	41,00	10,00	94,00	1,10	4,28	0,08	0,03	0,01	0,48	18,00	3,73	110,00	280,00	41,00	1,59	0,18	79,50	1,03	0,79	7,61		
Percentil 4	43,00	10,00	99,00	3,13	5,10	0,14	0,05	0,02	0,63	20,55	4,71	120,00	300,00	47,20	6,69	0,50	167,70	2,15	1,88	7,73		
Percentil 5	44,00	10,78	100,00	4,32	5,50	0,15	0,07	0,02	0,72	25,00	6,31	130,00	310,00	52,00	11,73	0,60	243,00	3,07	2,38	7,81		



Anexo 4 Histogramas dos elementos







Tratamento estatístico bivariado

Anexo 5 Tabelas de correlação dos elementos

WAP I	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.00	100										
Ca	0.55	-0.40	100									
Fe	0.15	0.14	0.25	100								
Mn	-0.35	-0.23	-0.15	0.00	100							
Sulfatos	-0.11	0.25	-0.40	0.01	-0.04	100						
Bicarbonatos	0.38	-0.05	0.45	0.68	-0.10	-0.34	100					
Cloretos	-0.32	0.20	-0.41	-0.26	0.05	0.28	-0.49	100				
Ra226	0.06	0.23	0.12	0.31	0.22	-0.17	0.51	-0.26	100			
Uttotal	-0.03	0.12	0.18	-0.28	-0.27	-0.06	-0.14	0.15	-0.09	100		
U238	-0.04	-0.04	0.02	0.17	-0.10	0.09	0.20	-0.15	0.12	-0.06	100	
U234	-0.05	-0.04	-0.15	0.09	0.01	0.25	0.07	0.00	0.06	-0.08	0.00	100

WAP II	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.23	100										
Ca	-0.02	-0.12	100									
Fe	0.29	0.24	0.15	100								
Mn	0.48	-0.01	-0.08	0.59	100							
Sulfatos	-0.30	0.00	-0.15	-0.04	-0.31	100						
Bicarbonatos	0.17	0.03	0.55	0.56	0.23	-0.31	100					
Cloretos	-0.28	0.20	-0.34	-0.22	-0.19	0.54	-0.41	100				
Ra226	0.21	0.15	0.00	0.28	0.24	-0.06	0.26	-0.14	100			
Uttotal	-0.21	-0.15	0.40	-0.28	-0.09	0.06	-0.01	0.26	-0.31	100		
U238	0.14	0.00	0.08	0.06	0.13	0.01	0.10	-0.15	0.29	-0.05	100	
U234	0.14	0.03	0.06	0.07	0.15	-0.04	0.07	-0.15	0.29	-0.15	0.00	100

WAP III	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.44	100										
Ca	0.55	0.18	100									
Fe	0.07	-0.24	0.29	100								
Mn	0.10	-0.11	0.34	0.67	100							
Sulfatos	-0.31	-0.39	-0.28	0.01	0.04	100						
Bicarbonatos	0.40	-0.15	0.51	0.38	0.49	-0.17	100					
Cloretos	-0.15	0.09	-0.34	-0.27	-0.40	0.06	-0.75	100				
Ra226	0.10	-0.22	0.25	0.70	0.70	0.10	0.29	-0.24	100			
Uttotal	0.07	-0.06	-0.22	-0.15	-0.15	0.12	-0.26	0.27	0.03	100		
U238	0.10	-0.23	-0.15	0.03	0.00	0.31	0.11	-0.08	0.17	0.14	100	
U234	0.08	-0.28	-0.15	0.07	-0.04	0.13	0.11	-0.08	0.10	-0.11	0.99	100

WAP IV	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.21	100										
Ca	0.65	-0.06	100									
Fe	-0.27	-0.20	-0.03	100								
Mn	-0.51	-0.04	-0.04	0.48	100							
Sulfatos	0.09	-0.12	0.09	-0.01	-0.11	100						
Bicarbonatos	0.32	-0.29	0.46	0.25	0.03	-0.10	100					
Cloretos	-0.15	0.01	-0.22	-0.05	0.03	0.41	-0.44	100				
Ra226	-0.11	0.04	-0.01	0.21	0.35	0.10	-0.05	0.01	100			
Uttotal	0.17	0.02	0.31	-0.13	0.31	0.27	0.09	0.10	-0.01	100		
U238	0.16	0.01	0.30	-0.13	0.30	0.27	0.09	0.10	-0.02	100	100	
U234	0.17	0.05	0.31	-0.13	0.30	0.22	0.09	0.07	-0.02	0.98	0.99	100

WAP V	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.30	100										
Ca	0.60	0.25	100									
Fe	-0.36	-0.15	-0.20	100								
Mn	-0.12	0.10	0.20	0.17	100							
Sulfatos	-0.23	0.26	-0.15	-0.06	0.20	100						
Bicarbonatos	0.38	0.04	0.50	-0.02	0.21	-0.11	100					
Cloretos	-0.29	0.25	-0.30	0.09	-0.09	0.46	-0.61	100				
Ra226	0.02	0.35	0.15	0.36	0.09	-0.21	0.32	0.10	100			
Uttotal	-0.12	0.32	0.03	-0.11	0.55	0.09	-0.10	0.11	0.48	100		
U238	-0.12	0.32	0.03	-0.11	0.55	0.09	-0.10	0.11	0.48	100	100	
U234	-0.10	0.30	0.05	-0.11	0.57	0.09	-0.07	0.08	0.48	0.99	0.99	100

WAP F	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.62	100										
Ca	0.47	0.15	100									
Fe	-0.07	-0.22	0.05	100								
Mn	-0.08	-0.10	0.14	0.24	100							
Sulfatos	0.30	0.17	0.02	0.02	0.21	100						
Bicarbonatos	0.31	0.05	0.48	0.08	0.40	0.03	100					
Cloretos	0.22	0.26	-0.23	-0.17	-0.29	0.12	-0.73	100				
Ra226	-0.20	0.00	-0.41	-0.12	-0.23	0.04	-0.36	0.31	100			
Uttotal	0.09	0.14	0.25	-0.15	0.40	-0.03	0.00	0.09	0.06	100		
U238	0.09	0.13	0.25	-0.15	0.43	-0.03	0.00	0.06	0.06	100	100	
U234	0.06	0.19	0.25	-0.01	0.37	0.04	-0.02	0.07	0.04	0.97	0.98	100

WAP BI	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.13	100										
Ca	-0.42	0.61	100									
Fe	-0.34	-0.06	0.34	100								
Mn	0.05	0.13	0.46	0.21	100							
Sulfatos	0.49	0.65	0.05	-0.18	-0.34	100						
Bicarbonatos	-0.41	0.19	0.63	0.57	0.29	0.07	100					
Cloretos	-0.13	0.29	0.13	-0.39	0.19	-0.04	-0.54	100				
Ra226	-0.13	0.59	0.24	-0.27	-0.28	0.21	-0.50	0.65	100			
Uttotal	-0.26	-0.48	-0.24	-0.19	-0.46	-0.20	-0.07	-0.11	-0.12	100		
U238	-0.05	0.66	0.29	0.02	-0.53	0.75	0.10	-0.03	0.60	-0.09	100	
U234	-0.08	0.61	0.26	0.03	-0.58	0.72	0.08	-0.05	0.60	-0.01	100	100

WAP BII	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.84	100										
Ca	0.55	0.46	100									
Fe	-0.44	-0.52	-0.12	100								
Mn	-0.33	-0.38	0.11	0.46	100							
Sulfatos	0.40	0.32	0.29	-0.11	0.15	100						
Bicarbonatos	0.67	0.55	0.32	-0.54	-0.30	0.05	100					
Cloretos	0.57	0.68	0.39	-0.39	0.08	0.31	0.35	100				
Ra226	-0.13	-0.08	0.30	0.15	0.40	0.20	-0.32	-0.07	100			
Uttotal	-0.20	-0.39	0.22	0.52	0.49	0.45	-0.48	-0.15	0.25	100		
U238	-0.20	-0.26	0.06	0.36	0.46	0.38	-0.42	-0.15	0.15	100	100	
U234	-0.27	-0.31	0.07	0.50	0.49	0.38	-0.51	-0.19	0.27	0.93	0.95	100

WAP CA	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.63	100										
Ca	-0.36	-0.04	100									
Fe	-0.22	-0.23	-0.15	100								
Mn	0.25	0.25	-0.02	-0.08	100							
Sulfatos	0.24	-0.12	0.07	-0.26	-0.15	100						
Bicarbonatos	-0.14	0.14	0.77	-0.29	0.14	-0.10	100					
Cloretos	0.30	-0.21	0.13	-0.26	0.23	0.13	100					
Ra226	-0.11	-0.09	0.25	-0.09	0.12	-0.07	0.09	0.00	100			
Uttotal	-0.43	-0.41	0.33	0.06	-0.08	0.41	0.07	0.03	0.15	100		
U238	-0.43	-0.41	0.33	0.06	-0.08	0.40	0.07	0.03	0.15	100	100	
U234	-0.46	-0.37	0.35	0.09	-0.08	0.40	0.13	0.07	0.13	0.98	0.98	100

WAP BIII1	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.98	100										
Ca	0.86	0.85	100									
Fe	-0.70	-0.63	-0.83	100								
Mn	-0.85	-0.91	-0.78	0.47	100							
Sulfatos	0.89	0.81	0.78	-0.68	-0.60	100						
Bicarbonatos	0.92	0.92	0.98	-0.80	-0.82	0.79	100					
Cloretos	0.95	0.92	0.82	-0.74	-0.86	0.84	0.87	100				
Ra226	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100			
Uttotal	-0.81	-0.82	-0.86	0.58	0.94	-0.69	-0.89	-0.78	0.00	100		
U238	-0.81	-0.82	-0.86	0.58	0.94	-0.69	-0.89	-0.78	0.00	100	100	
U234	-0.77	-0.78	-0.82	0.53	0.90	-0.67	-0.85	-0.75	0.00	0.99	100	100

WAP BIII2	NA	K	Ca	Fe	Mn	Sul	Bic	Clo	Ra	Ut	U238	U234
NA	100											
K	0.98	100										
Ca	0.91	0.86	100									
Fe	-0.65	-0.55	-0.75	100								
Mn	-0.81	-0.76	-0.69	0.62	100							
Sulfatos	0.88	0.81	0.80	-0.65	-0.64	100						
Bicarbonatos	0.98	0.97	0.92	-0.69	-0.77	0.88	100					
Cloretos	0.96	0.93	0.91	-0.73	-0.87	0.87	0.97	100				
Ra226	0.40	0.41	0.32	-0.4	-0.40	0.17	0.25	0.23	100			
Utotal	-0.84	-0.84	-0.65	0.51	0.58	-0.71	-0.88	-0.84	-0.06	100		
U238	-0.84	-0.84	-0.69	0.51	0.58	-0.71	-0.88	-0.84	-0.06	100	100	
U234	-0.89	-0.90	-0.89	0.52	0.61	-0.79	-0.93	-0.88	-0.11	0.99	0.99	100



Factores de Concentração

Anexo 6 Tabelas de cálculo dos Factor de concentração

	Referências	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	U	Th	Pb	As	Al	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Ba
	Lamas	10000	14000	14000	9000	35000	530	2,7	9,4	17	5	80000	3	80	10	20	25	70	0,3	500
	Águas ppm	6,1	2,3	18	4,1	0,04	0,004	0,00004	0,0001	0,003	0,004	0,3	0,0001	0,0007	0,0002	0,0003	0,003	0,015	0,00002	0,02
	Águas ppb					40	4	0,04	0,1	3	4	300	0,1	0,7	0,2	0,3	3	15	0,02	20
	Plantas	120	9055	2800	1200	470	300	0,04	0,08	9,3	0,27	130	0,02	0,9	0,25	1,6	5,2	36	0,13	24
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	U	Th	Pb	As	Al	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Ba
Águas - Dissolvido	SB	5,94	4,43	5,01	3,12	26,51	1061,04	166,27	2,03	0,21	3,60	0,64	53,22	0,48	1,26	1,60	0,28	0,16	6,93	0,08
	A1	7,65	3,97	5,57	4,86	1,31	1629,93	63,21	4,14	0,63	0,94	0,35	81,63	0,46	49,06	10,91	0,19	0,40	8,45	0,27
	A2																			
	A3	7,93	4,01	5,60	4,93	0,78	1513,10	59,79	2,13	0,20	1,33	0,09	51,10	0,33	36,22	9,15	0,45	0,00	7,64	0,23
	C4	7,41	3,77	5,41	4,80	0,66	159,36	1179,11	2,61	0,29	1,43	0,04	34,92	0,31	3,59	2,23	0,37	0,13	7,61	0,09
	C5																			
	C6	6,87	3,18	4,52	4,17	0,69	15,82	928,10	2,13	0,24	1,22	0,03	25,04	0,26	1,11	1,88	1,39	0,00	7,55	0,21
	B1																			
	B2	5,32	2,90	4,24	4,33	0,96	582,16	8267,15	2,80	0,27	0,63	0,04	10,86	0,30	16,17	2,29	0,56	0,00	7,82	0,61
	B3.1	5,36	2,90	4,19	4,36	1,02	309,18	8266,32	1,80	0,28	0,66	0,03	10,50	0,34	8,48	2,02	0,62	0,00	10,00	0,72
	B3.2																			
	B3CA	5,23	2,56	4,13	4,23	0,65	18,57	6906,52	1,78	0,18	1,33	0,02	4,40	0,24	1,15	1,05	0,38	0,14	6,90	1,10
	P23	3,53	1,25	1,14	1,31	0,55	2,65	13,94	2,24	0,33	1,03	0,05	1,29	0,26	0,45	0,98	1,25	0,27	7,35	0,22
	AC	0,10	0,16	0,10	0,05	1,30	105,65	5,94	0,00	0,25	0,04	0,04	0,30	0,49	6,49	5,13	2,09	2,14	9,90	0,25
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	U	Th	Pb	As	Al	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Ba
Lamas	L1	0,03	0,08	0,53	0,10	5,55	5,07	17,30	0,00	4,41	560,53	0,07	14,28	0,03	0,96	0,35	0,29	0,58	0,38	0,06
	L3	0,06	0,02	2,76	0,11	3,39	181,86	4,37	0,00	0,28	138,37	0,05	52,51	0,03	25,82	2,68	0,40	2,75	0,46	0,06
	L3 (Rep)	0,05	0,02	2,81	0,11	3,41	183,96	4,38	0,00	0,27	138,66	0,05	53,61	0,03	27,57	2,70	0,39	2,78	0,51	0,06
	L4	0,08	0,08	6,56	0,21	0,67	88,58	38,56	0,00	0,52	25,38	0,08	13,02	0,03	9,08	1,31	0,50	1,64	0,44	0,04
	LB3.1	0,04	0,08	0,56	0,10	5,86	5,23	19,50	0,00	6,27	590,41	0,07	15,74	0,03	1,05	0,41	0,35	0,62	0,46	0,07
Plantas	F4	29,13	5,26	4,75	1,53	0,28	6,00	0,80	0,00	0,15	6,76	0,07	#####	0,70	3,23	1,20	0,64	0,73	0,57	0,09
	F5	6,12	6,53	4,09	1,54	0,11	0,34	1,77	0,00	0,16	2,49	0,05	#####	0,88	0,29	1,51	0,61	1,09	0,29	0,10
	F6	30,78	5,50	4,99	1,61	0,30	6,28	0,97	0,00	0,17	7,13	0,08	#####	0,68	3,59	1,25	0,67	0,71	0,70	0,11
	R4	128,09	5,56	4,03	1,27	13,49	22,21	113,58	0,00	0,06	312,89	0,71	170,39	0,97	138,72	2,09	1,83	1,63	0,38	1,91
	R5	7,85	1,07	4,76	1,63	2,56	28,68	829,36	0,00	0,05	80,14	2,38	376,72	7,21	37,94	2,77	0,99	0,87	0,17	0,70
	R6	27,15	0,94	2,76	0,83	7,42	1,36	564,13	0,00	0,68	73,93	8,79	80,20	44,89	10,48	9,75	1,28	0,72	0,44	7,96



Documentos acessórios

Anexo 7 Exemplo de um relatório mensal



3. Tratamento Passivo Poço 4

De modo a desenvolver este estudo do Tratamento Passivo Poço 4, tenho tentado maximizar os recursos à minha disposição, trabalhado em quatro vertentes principais:

- **Geoquímica:**
 - Análise dos dados químicos do T.P. usando geoestatística
- **Arquivo**
 - Histórico dos trabalhos na mina (Lixiviação | tratamento às águas efluentes)
 - Estrutura interna da mina
 - Identificação das características mineralógicas do filão e da ganga
- **Bibliografia**
 - Artigos científicos relevantes e casos semelhantes
- **Geofísica**
 - Caracterização do local e da pluma de contaminação

Análise estatística Univariada

- Identificação de anomalias para estabelecer a base de dados final de tratamento
- Elaborar os gráficos de concentrações – Comportamentos dos diferentes parâmetros
- Análise da evolução do T.P. espacial e temporalmente
- Análise estatística propriamente dita (médias, variâncias, histogramas, etc.)

Observações:

- Tendências decrescentes generalizadas nas concentrações
- Excepção - o **Urânio**, onde existe tendência de descida ao longo do tempo, mas espacialmente aumenta a sua concentração ao longo do T.P.
- As concentrações de Urânio são maiores no trajecto intermédio
- T.P. dividido em 3 zonas distintas em termos de comportamentos
 - Trajecto inicial (i, ii, iii)
 - Trajecto intermédio (bi, bii, biii1, biii2, biiiCA)
 - Trajecto final (iv, v, f)

Hipóteses:

- Urânio está sob forma de U^{+4} no início do Tratamento, é oxidado para U^{+6} ao longo do tratamento sendo mais móvel
- Com o aumento da oxidação e pH o Urânio é mobilizado, passando de uma forma particulada em suspensão ou em lamas para estar dissolvido na água efluente.
- Concentrações mais elevadas no trajecto intermédio possivelmente ligadas ao factor dissolução, sendo que o caudal é 6 X inferior ao trajecto inicial.

Campanha amostragem da UA

- Para validação de resultados anteriores
- Análise mais profunda de elementos
- Análise a diferentes meios (Rochas, águas, lamas e plantas)

Observações:

- Gráfico Eh/pH confirma a existência de 3 clusters no T.P. – Fig.1
- Confirma que os valores de Eh medidos não são aceitáveis – foram retirados da análise
- Gráficos de média de parâmetros para comparação WAP i e WAP bi parece confirmar duas origens distintas ou a existência de contaminação por parte de águas superficiais – Fig.2 e Fig.3



Hipóteses:

- Exsurgências WAP i e Bi serem uma representação de uma estratificação das águas do Poço 4
- Exsurgências serem de partes distintas das galerias do Poço 4

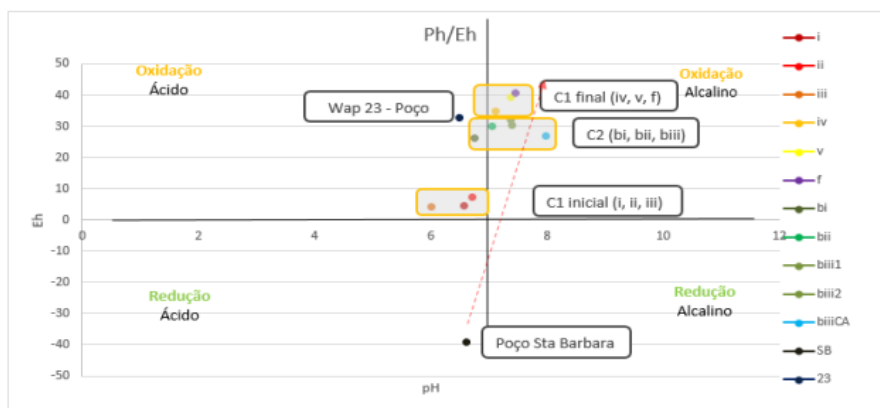


Fig. 1 Diagrama Eh/pH do T.P.

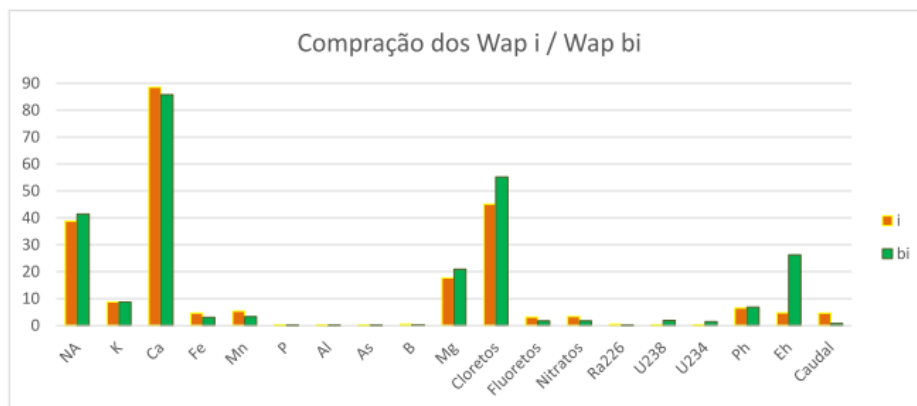


Fig. 2 Comparação de parâmetros WAP i e WAP Bi

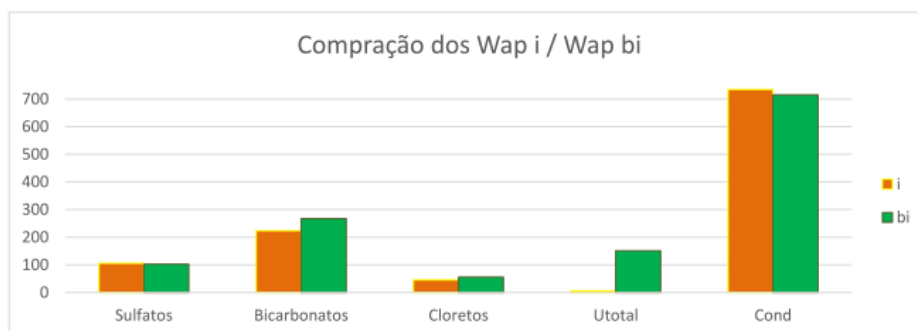


Fig. 3 Comparação de parâmetros WAP i e WAP Bi

O que está a ser feito:



Validação de resultados

No espaço de uma semana foram recolhidas amostras do T.P pela:

- Viapetro (análises de rotina)
- UA (todos os parâmetros) em águas, lamas, plantas e rochas
- Coimbra (parâmetros radiológicos) enviada uma amostra filtrada e outra por filtrar

Recebidos os dados vão ser processados

Análise estatística Bivariada

- Estabelecer as correlações por elemento / por ponto de amostragem / por cluster
- Avaliação das correlações positivas / negativas, e como se comportam ao longo do trajecto
- Correlações em águas, lamas e plantas, com vista à caracterização de todo o sistema
- Gráficos de dispersão para avaliar as correlações mais relevantes
- Classificação das águas de acordo com o diagrama de Piper

Análise mineralógica

- Rochas e lamas do T.P. – Perceber as correlações e reacções químicas acontecer no T.P.
- Identificação de minerais principais, acessórios e de alteração
- Obter a partir daí reacções químicas e condições da mina

Geofísica

- Criação de um modelo 3D do terreno com base na informação angariada
- Tentar identificar estruturalmente o aquífero
- Identificar a pluma de contaminação em profundidade

Pesquisa Bibliográfica

- Fluidos hidrotermais e enriquecimentos supergénicos
- Génese dos jazigos Uraníferos da faixa U-belt dos granitos varíscos
- Processos de alteração dos jazigos Uraníferos
- Artigos científicos ligados a minas na zona de influência do escritório da Urgeiriça
- Sistemas geotermiais do tipo *Lands*.

Arquivo

- Procura de informação sobre o Poço 4



Artigo científico

Anexo 8 Artigo científico publicado na conferência internacional IMWA

Proceedings IMWA 2016, Leipzig/Germany | Drebenstedt, Carsten, Paul, Michael (Eds.) | Mining Meets Water – Conflicts and Solutions

Passive Treatment of Radioactive Mine Water in Urgeiriça Uranium Mine, Portugal

Rui Pinto¹, Zacarias Oliveira², Catarina Diamantino¹, Edgar Carvalho¹

¹EDM, Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA, Rua Sampaio Pina, n.º1, 7.ºE, 1070-248 Lisboa, Portugal
ruipinto@edm.pt; catarina.diamantino@edm.pt; edgar.carvalho@edm.pt;

²Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Campus Santiago 3810-193, Aveiro, Portugal
zacariasfo@gmail.com

Abstract

Environmental remediation of old uranium mine sites in Portugal in particular the importance of finding alternatives in water treatment processes has led to the research of passive treatment techniques in order to establish and improve long term sustainability. As so, this kind of innovative technology gathering in the same site chemical, physical, phyto and bioremediation has become a pilot ground or study area in Portugal.

The paper is focused in the main features of the applied techniques and their use on specific infrastructures to control uranium and radium contaminated effluents and seepage control. The aim of this paper is to, based upon three years of water samples analytical data, to better understand the behavior and efficiency of Mine Water Passive Treatment (MWPT) Systems alternatively to Active Treatment Systems (ATS) as well as to develop and systematize MWPT systems. Regardless the variation in the beginning of the MWPT's parameters concentrations, the results show that this kind of treatment on mine water or seepage, throughout the system stabilization in less than 2 years, highly reduces concentrations of radioactive elements mainly Uranium (total) from 487µg/l to nearly 11µg/l, with a 98% efficiency, and Ra₂₂₆ with 99% efficiency, varying 1Bq/L to <DL, 0,01Bq/l. Metals Fe-oxides and Mn are also reduced from ~6mg/l in the first passive treatment pond to values below detection limits in the final pond (<1mg/L). Metalloids mainly Mg²⁺ and K⁺ show stable concentrations with values up to 15mg/l and 10mg/l, respectively, along passive treatment. Ca²⁺ and Na⁺ show also stable values up to 100mg/l and 40mg/l, respectively.

Keywords: Remediation, Uranium, Mine water passive treatment, seepage control.

Introduction

Portugal has an important legacy of degraded former mining sites with clear environmental and public health impacts and safety problems. Since 2001 they are being subjected to environmental rehabilitation operations by EDM- *Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A.* under a legal regime of concession assigned by the Portuguese State and approved by the Decree-Law N.º 198-A/2001. EDM is covering the environmental rehabilitation of 175 abandoned mining areas, 61 of which in radioactive minerals and 114 in the Polymetallic mines set. In the radioactive ore mines the most relevant are Urgeiriça, Quinta do Bispo, Cunha Baixa and Bica mines, all located in the Beiras Granitic Region. By the year of 2015, 95 out of 175 mine sites have been intervened. Actually main strategic areas of EDM were to develop the remediation works of the remaining mining sites, the development of safety actions and medium and long term monitoring/maintenance operations in air, water, soils, sediments.

EDM started the Urgeiriça Environmental Remediation works in 2001 and started with the underground mine flooding at controlling at the same time in the surroundings 252 monitoring points (wells, piezometers, sediments, soil and streams) measuring in situ parameters (pH, electrical conductivity, EC, redox potential, Eh and temperature, t) and laboratory analysis of chemical and radiological parameters such as total uranium, Ra₂₂₆, sulphates, chlorides, manganese, calcium and sodium as hydrochemical contamination indicators.

In the meantime EDM started in this site some experiments with small pilot scale projects of passive treatments using some natural neutralizing and fixing agents such as barite, limestone, expanded clay and proportional flows with the purpose of scale up for large scale projects. Additionally the projects were upgraded with species of bioaccumulation heavy metals macrophytes (phytoremediation) taking in consideration the work of Favas et al (2013), and with the natural creation of adapted aquatic ecosystems for uranium and other metals reduction bacteria.

The results of final heavy metals concentrations were promising and led to final passive treatment projects, where the hydraulic retention times were optimized regarding the higher winter flows and lower temperatures. Therefore EDM implemented in 2012 the first MWPT with several decantation stages settling

remediation efficiency supported by a tight chemical analysis and monitoring program, first on a weekly basis and then monthly till now.

The results associated with groundwater natural attenuation processes and hot-spot contamination containment led to the generalization of passive treatment projects in other old uranium mining areas. Afterwards, and after the stabilization of the groundwater, the need of low flow seepage water control arose letting to the use of some other tests supported by independent structures in the passive treatment filled with activated carbon and also with some physical specific plastic frames for the growth of uranium bacteria.

In fact the streamlined passive treatments with lower associated operational costs, has led to the decline of chemical active treatments importance in EDM's context. Optimization of these passive systems can lead to an improvement in terms of associated maintenance costs and rehabilitation projects sustainability.

Study Area

Geographical and Geomorphological setting

The Urgeiriça Uranium mine is located in the parish of Canas de Senhorim, in the SE part of the municipality of Nelas, around 20 km south of Viseu in the center of Portugal, **Figure 1**. The parish has a population of 3500 and a population density of 136/km².

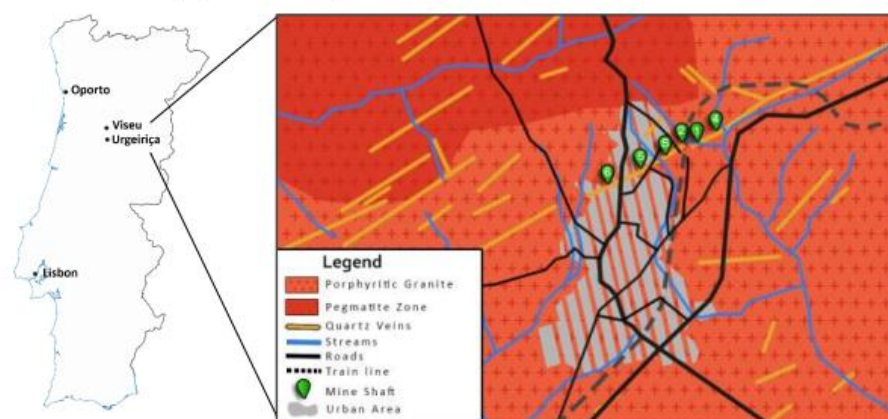


Figure 1 Localization of the Urgeiriça Mine and simplified geological map of the area

The geomorphology of the area is characterized by smooth reliefs, the highest point being located at 400 m and the lowest in the stream called “Ribeira da Patanha” sitting at 340 m. It belongs to the Iberian Plateau, which is tectonically stable. The study area is bordered by stream which is part of the Mondego watershed. The biggest depressions in the terrain are associated with streams presenting a dendritic pattern. The area is sparsely populated, being a suburban and agricultural area, forested by small bushes, pine trees, olive trees and eucalyptus. The local climate is a moderate Mediterranean climate.

Geology and Mineralizations

Geologically the area belongs to the geotectonic Central Iberian Zone in the Iberian massif. Hercynian Granites are predominant in the region, a porphyritic medium to coarse grained two mica granite, as it can be seen in **Figure 1**. The granites are considerably altered and the general area is very fractured, having three important faults associated with the mine, a horizontal fault, and two vertical ones, and various smaller ones. Veins are extremely common, with the dominant strike direction of N60°E.

The exploration was related to the mineralization of one of this vein, trending N60E – 75SE, up to 3 m thick and 7km in length, 2km of it were economically viable. The vein formation is related to the unconformity of Variscan granites. The orebody's origin is related to alpine movements that reactivated Hercynian faults and shear zones. According to Rich et al. 1977, volatile rich, high pressure and temperature hydrothermal fluids dissolved country rock, increasing the pH. This factor, combined with lower temperatures which decrease the solubility of UO₂ changed the valence state of Uranium from U⁺⁶ to U⁺⁴ which in turn led to the precipitation of Uranium minerals in those shear zones. The most significant mineralizations could be found in the most fractured areas.

The vein main association of minerals is microbotryoidal sooty picheblend and uraninite (UO_2), Pyrite (FeS_2), marcasite (FeS_2) and jasper quartz (SiO_2) as gangue, and sporadically galena (PbS) and chalcopyrite (CuFeS_2). The wall rock alteration is frequent, mainly sericitization, chloritization, hematization, jasperization and kaolinisation (Portugal et al. 1971).

Mining activity

The mine began its exploration of Radium Salts in the year 1913. Later during WWII the production shifted towards Uranium due to the demand at the time. In 1951, the Chemical Treatment Plant (CTP) was constructed, allowing Urgeiriça to be a hub for the reception and processing of uranium from mine sites of the *Centro* region, which at the time accounted for 61 uranium mining sites, with an output capacity of 125 t/year of U_3O_8 .

The exploration methods were adapted throughout time. The site began as an underground mine using the Cut-and-Fill technique, with the empty stope being filled with gangue and low grade ore. In 1967 it reached its peak depth at 19 levels, roughly 500m deep and 1km in length. After it was concluded that the mineralization was depleted, small scale tests to recover residual uranium resources left behind were implemented. These tests consisted in using Sulphuric Acid to mobilize Uranium to an effluent that would be pumped out to the surface, using an ionic exchange system the uranium content could be extracted, a process denominated *in-situ* leaching. In 1969 the first four levels of the mine were destined to try out leaching *in-situ* on a bigger scale, taking advantage of a horizontal fault at that level. In 1971 the classical exploration was over and *in-situ* leaching was generalized to all floors and lasted until the mine was closed in 1991 (J. Cordeiro Santo 1983).

Methods

Procedures

Mine flooding

In 2001 the pumping of contaminated groundwater to the active treatment plant was interrupted in order to flood the mine in a controlled and progressive way as it can be seen in **Figure 2**. The objective was to understand the behavior of the groundwater related to the diminishing of oxidation/reduction reactions, creating an anaerobic environment restraining metals mobilization. Within two years of systematic water monitoring control, the water level reached its highest level. As so, in 2003 the groundwater level stabilized at the level between -12m and -8m and the natural hydrodynamic equilibrium was reached.

As the groundwater level rose throughout the mine galleries it started to exit only in the old mine shaft n°4 as expected, being collected, characterized and treated in the existent ATS. This spring is the only place where groundwater from the mine galleries outflows. By that time, some experiments were implemented, in the form of a passive treatment pilot plant, to research on the possibility to decontaminate this seepage water with these type of systems. Afterwards, while the main circuit was built, a second seepage water started to exit next to the former one.

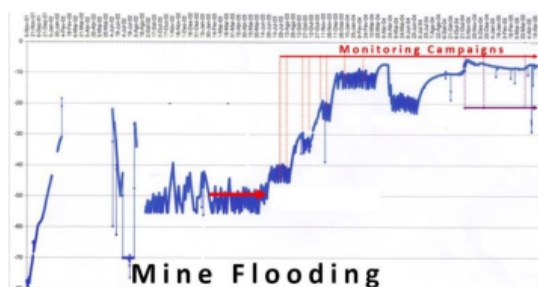


Figure 2 Mine flooding piezometric evolution

Structure of the Urgeiriça mine MWPT pilot plant

The MWPT pilot plant (Figure 3) used consisted in a small basin with decantation sectors filled with limestone gravel, expanded clay and barite acting as Permeable reactive Barriers (PRB's) in a total proportional volume related to the hydraulic retention time of existing active treatment basins, around 20 and 40 days, winter and summer, respectively. The final chemical analysis results led to decreasing concentrations of radioactive elements such as U_{total} and Ra^{226} , Fe-oxides and Manganese.



Figure 3 Mine water passive treatment pilot plant

Mine water passive treatment project

The main features of the MWPT final project lay down on 6 ponds initially, 3 of concrete with a volume of nearly $V=1000\text{m}^3$, and other 3 up to 1700m^3 as wetlands with macrophytes. Afterward, the system was upgraded to treat the second seepage, with 3 additional concrete ponds of 100m^3 each, the last of which was divided into 3 as a pilot to test a PRB's with activated carbon filtration. The sampling locations were defined as WAP_i for the first decantation pond, ii for the second, and so on with the last point being WAP_f , the supplementary circuit was named WAP_{bi} , WAP_{bii} , WAP_{Biii1} , WAP_{Biii2} , WAP_{BiiiCA} (Figure 4.1).



Figure 4 - MWPT layout

The existing hydraulic retention time ensure the needed conditions to promote the oxidation and the precipitation of the main contamination elements, allied to the existence of bacteria and macrophytes which improve water quality. The final project was assembled with previously established hydraulic and physical data as shown in Figure 5.

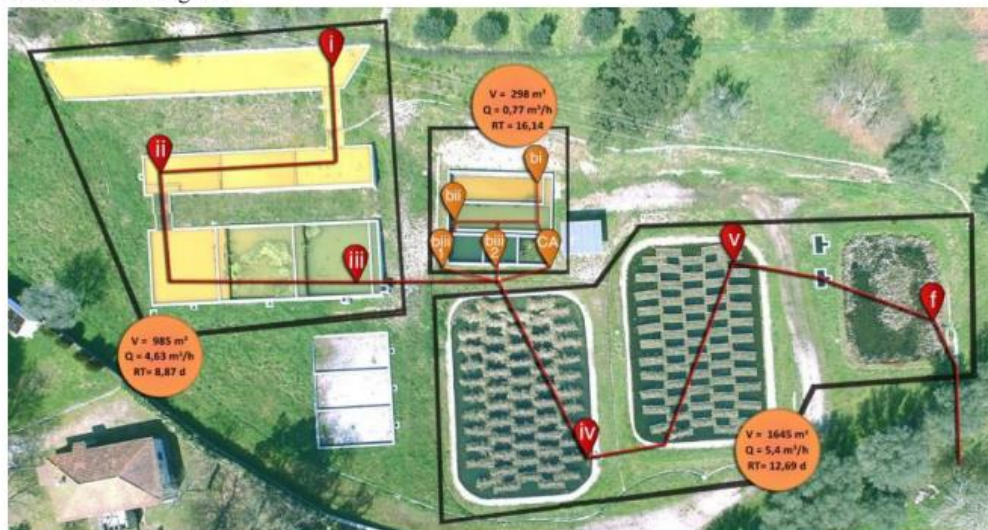


Figure 5 - MWPT layout and hydraulic data, V =Volume; Q =Flow; RT =Retention Time

The hydraulic data shows that the flow of the 2nd seepage treatment is six times lesser than the discharge from the main pathway. The historical discharged values are $0.9\text{m}^3/\text{h}$ (minimum) and $7.2\text{m}^3/\text{h}$ (maximum) with a mean value of $4.0\text{m}^3/\text{h}$ for all MWPT. The data used (Figure 5) report to field sampling.

Field sampling and sample treatment

Water samples for chemical analysis were collected in each of the MWPT ponds since September 2012 until present days with a frequency of at least once a month, accounting for 42 series of samples investigated in this study. In the beginning of the monitoring (2012) several chemical and physical parameters were analyzed, however since 2014, most of the trace elements were historically below the detection limit, the monitoring was focused in major cations (Ca, K, Na), major anions (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), radionuclides (U_{total} , Ra_{226} , U_{234} , U_{238}) and trace elements (Fe, Mn).

The water samples were stored and transported in clean and sterile plastic bottles. For the determination of metals the samples were acidified with (65%) HNO_3 , being afterwards processed in a certified laboratory. Field parameters (pH, EC, Eh and t) were measured *in situ* at the same time in each sampling site. pH and t were measured using a pH-Electrode Sentix 940 probe from WTW, EC was measured using Tetracon 925 probe from WTW.

Results and discussion

Former studies indicates that bacteria alongside with macrophytes (phytoremediation) upgrade precipitation and coagulation processes being the macrophytes used in this case *Juncus efusus*, *Iris pseudacorus*, *Typha latifolia* and *Carex aquatilis*. The common bacteria present in these kind of contaminated waters tend to use organic matter as electron donors by promoting the removal of uranium from water by reducing U^{6+} to relatively insoluble U^{4+} (Zhang *et al.* 2012), favoring its precipitation. Bacteria studies are still being undertaken in order to maximize their growth.

This MWPT layout favors the oxidation and increase of pH and Eh which in turn increases the mobility of U forms. In general, and in less than two years, the system entered in a chemical balance and reached its equilibrium, as we can see in the charts below.

The standard water quality legislation used for compliance verification was the Portuguese Decree-Law nº 236/98, of 1 of August, Annex XVIII referent to discharge limits of effluents. Concerning radioactive elements we used USEPA 40 CFR Parts 9, 141, and 142 National Primary Drinking Water Regulations Radionuclides; USEPA CFR440.32 “Effluent limitations for mine drainage from open pit and underground uranium mines”. The used references, mainly drinking water regulations for Uranium and Radium, point out the observance of water limit for discharge at values of 30 $\mu\text{g/l}$ and 0,185 Bq/l, respectively. The waters in the MWPT can be classified as calcium bicarbonate according to the Piper diagram.

After the statistical analysis of the data the evolution of concentrations of each parameter were analyzed not only on a temporal evolution basis but also throughout the spatial sequence inside the MWPT.

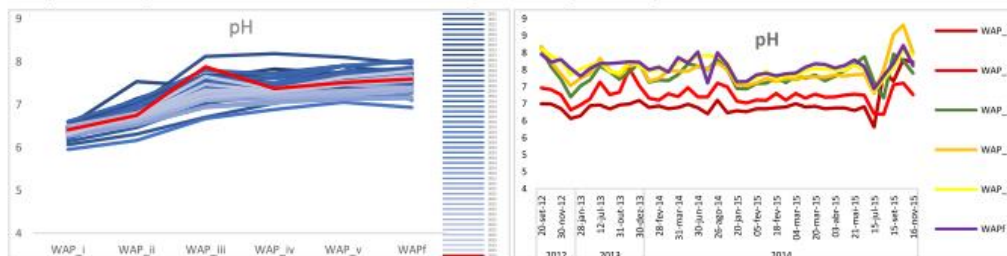


Figure 6 Spatial evolution of pH

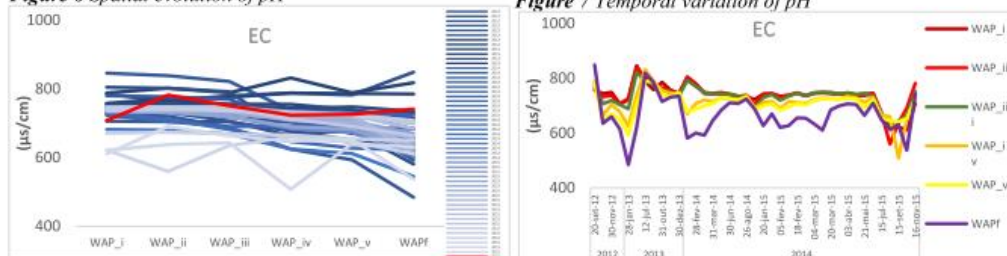


Figure 7 Temporal variation of pH

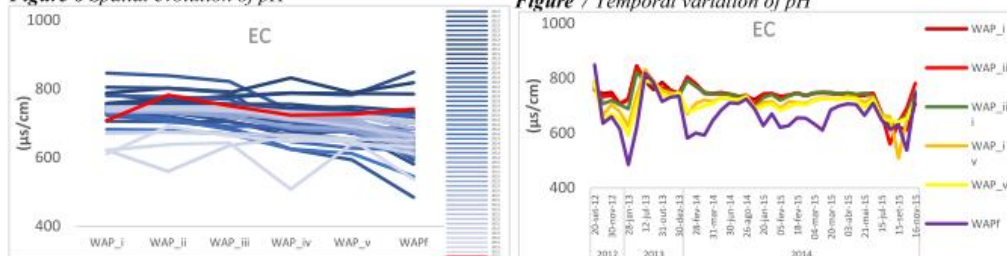


Figure 8 Spatial evolution of EC

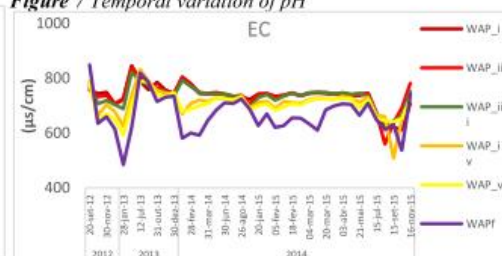


Figure 9 Temporal variation of EC

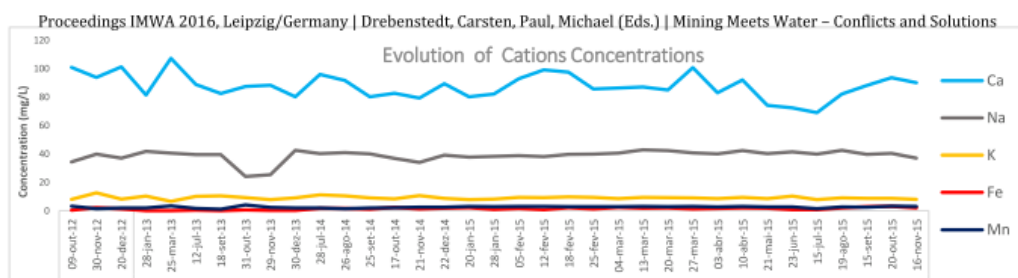


Figure 10 Temporal variation of average concentrations in MWPT of Ca, Na, K, Fe and Mn in mg.L^{-1}

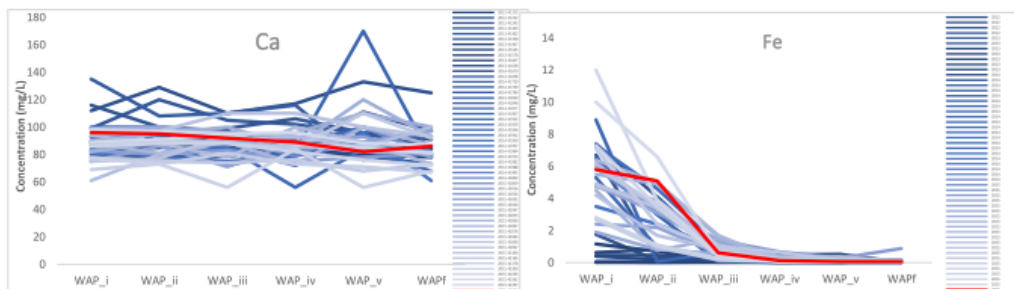


Figure 11 Spatial evolution of concentrations of Ca in mg.L^{-1}

Figure 12 Spatial evolution of concentrations of Fe in mg.L^{-1}

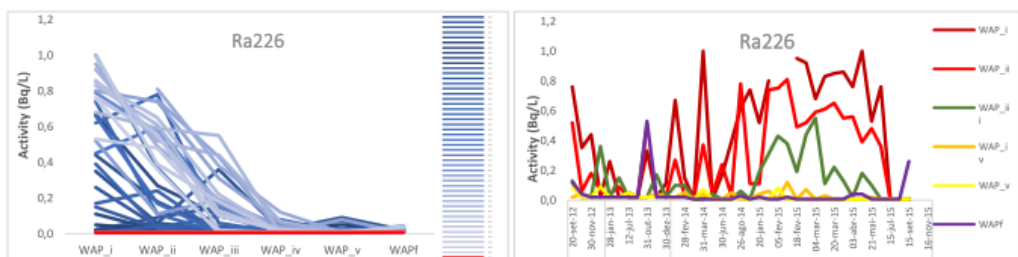


Figure 13 Spatial evolution of Ra-226 activity in Bq.L^{-1}

Figure 14 Temporal variation of Ra-226 activity in Bq.L^{-1}

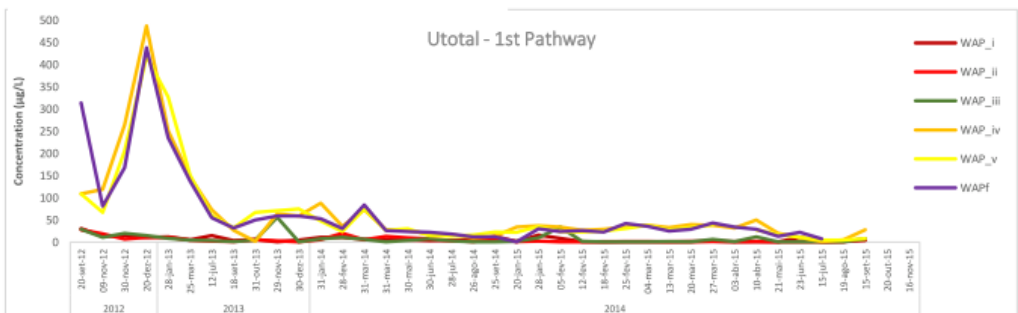


Figure 15 Temporal variation of U_{total} concentrations in $\mu\text{g/L}$, in the 1st pathway (2012-2015)

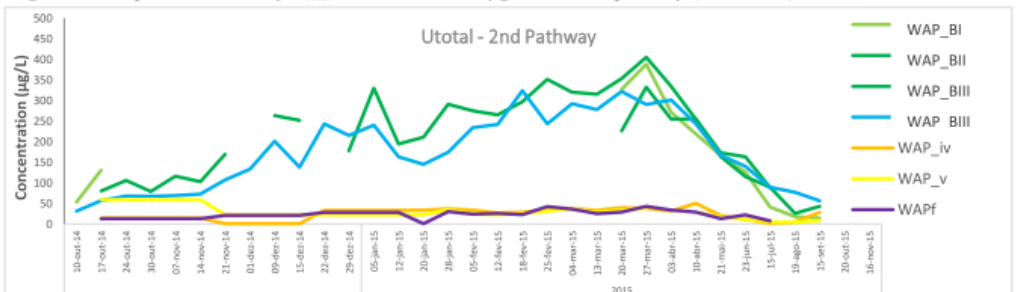


Figure 16 Temporal variation of U_{total} concentrations in $\mu\text{g/L}$, in the 2nd pathway (2014-2015)

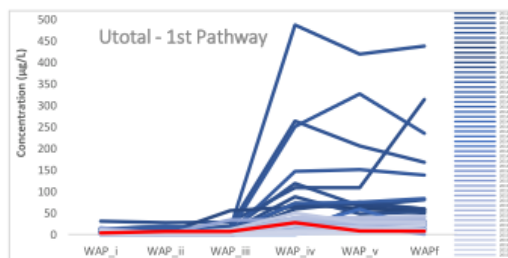


Figure 17 Spatial evolution of U_{total}

concentrations in $\mu\text{g/L}$, 1st pathway

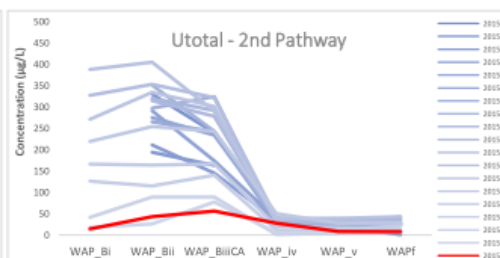


Figure 18 Spatial evolution of U_{total}

concentrations $\mu\text{g/L}$, 2nd pathway

The graphs with spatial evolution are organized according to color series, being the darker colors the oldest series and the most recent samples the lightest. The last series of collected samples taken are marked in red.

The following conclusions were taken from the water quality monitoring results:

Physical Parameters - pH values are within 5.9 – 7.7 ranging from slightly acidic to alkaline (Figure 6). Both, Eh and pH values, increase spatially throughout the system, while EC decreases (Figure 8). Temporal variations can be observed in EC (Figure 9), while pH presents a more or less stable behavior (Figure 7).

Cations (Ca, Na, K, Fe, Mn) - In general, these elements have been stable during the monitoring period, as presented by Figure 10 with the average concentrations of these elements along all the sampling points. However, spatial distribution during that same period present two different behaviors: Ca, Na and K maintain stable values during the whole system, being in Figure 11 presented the evolution of concentrations of Ca. Whereas Fe-oxides (Figure 12) and Mn, present a diminishing behavior until WAPiii (third stage) of the system, varying from ~8 mg/L to under detection limits.

Anions (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) - Regarding temporal evolution of the concentrations of the sampling points: Bicarbonates present a slightly increase over time (300mg/L), sulfates fluctuate from 200-100 mg/L while chlorides tend to stabilize ~50 Mg/L. Spatially, both chlorides and sulfates tend to stabilize throughout the MWPT, bicarbonates on the other hand present a similar behavior to Fe and Mn showing lower concentrations in the late stages of the system.

Radionuclides (Ra^{226} , U_{total} , U^{234} , U^{238}) - Spatially, Radium has been behaving in comparable way as bicarbonates, Fe and Mn do, with progressively lower activities as the MWPT progresses (Figure 13). Temporally has a stable behavior during the period with range values of 1 Bq.L^{-1} to <DL (0.01 Bq/L) (Figure 14). Total Uranium and its isotopes are similar in their performance. Temporal variation of the concentration of U_{total} has been decreasing in both pathways, 1st (Figure 15) and 2nd (Figure 16) which present a decline over time. However, spatially while 2nd pathway presents a diminishing behavior (Figure 18), in the 1st pathway an atypical behaviour can be observed with its concentration slightly increasing in the stage n°4, WAPiv, of the MWPT (Figure 17), decreasing afterwards to values below the ones verified in the initial stages. Most definitely this behavior has to do with two different factors, the first being the entrance of low flow seepage water (2nd pathway) with higher U_{total} concentrations than the initial ones of the first pathway (WAPi to WAPiii), and the second being the contribution of equilibrium between dissolved (U^{+6}) and particulate (U^{+4}) forms of uranium.

Conclusion

The monitoring results of the constructed MWPT in the last three years shows that this system is efficient by promoting the decrease and significant removal of radionuclides and heavy metals concentrations to levels way below regulatory standard limits.

Analyzing the temporal variation of the different patterns we can see that there is a general tendency overall for the diminishing concentrations (U_{total} and EC) over time, and a group of parameters that have been stable during the whole process.

When examining the evolution of the parameters within the MWPT flow path, we can distinguish three groups, based upon their behavior. The first group (EC, Ra^{226} , Fe, Mn, Bicarbonates) have a similar behavior, in which their values decrease as the treatment progresses. The second group (Eh, pH) increase their values in the late stages of the MWPT, and in the last group (Ca, K, Na) they remain with stable values through the system.



Our data seems to indicate that:

- The MWPT has been objectively efficient in terms of removing contaminants from the aqueous phase, within the most important parameters, Uranium (total) from 487µg/l to nearly 11µg/l and Radium from 1Bq/L to <0,01Bq/l, with an efficiency of up to 98% and 99%, respectively, in terms of temporal variation. Concerning spatial variation we have, from the latest series, an efficiency of nearly 90%, ranging ~250µg/l to nearly ~27µg/l.
- When compared with the Active treatment plant, at this efficiency rates, while the WMPT requires a higher monitorization time, it represents lower operational and maintenance associated costs, therefore being a clear option to replace the active treatments.
- There was an improvement in all water quality parameters, both temporally and spatially reaching uranium and Ra-226 values below USEPA standards for drinking water of 30 µg/l and 0,01 Bq/L, respectively.
- The system reached its chemical stabilization in a period of less than 2 years.
- The diminishing concentrations of Fe, Mn are mainly due to their precipitation in the first stages.
- The main mechanisms involved in the precipitation and mobilization of Uranium are thought to come from the increase pH/Eh, complexation with bicarbonates, organic matter and sulfates.
- Present data seems to indicate that Eh increase causes mobilization from U^{+4} which is in particulated uranium form into dissolved U^{+6} .
- The 2nd pathway has higher Uranium concentrations and Eh, with a significantly lower flow (6 times smaller), which contributes to the increase of the dissolved uranium in WAP_{IV}.
- While phytoremediation, specifically placed in stages WAP_{IV}, WAP_V and WAP₆, and bacteria growth also play a role in the system, it has not been assessed so far the bioremediation influence.

More investigation is undergoing to clarify these hypothesis and improve on the efficiency of the system, by analyzing sediments, plants and rocks in the vicinity of the MWPT and to test pilot the increase of Eh in an earlier stage of the MWPT forcing rapid U mobilization and subsequently its earlier precipitation with more hydraulic retention time to lowering the Eh to a more reduced aquatic environment.

Acknowledgements

The authors acknowledge the technical support of various EDM collaborators. We are very grateful to Prof. Alcides Pereira (University of Coimbra) and Prof. Eduardo Silva (University of Aveiro) for the comments and suggestions that supported this work.

References

- Cordeiro Santo, J. (1983) In situ leaching of Urgeirica Mine, IAEA, Chapter 3 and 4, Pag. 2-11.
- Favas, P.J.C.; Pratas, J.; Varun, M.; Sousa, R.; Paul, M. (2013) Accumulation of uranium by aquatic plants in field conditions: prospects for phytoremediation, Elsevier B.V. Chapter 3.2, pag 998-1001.
- Gavriilescu, M.; Vasile Pavel, L.; Cretescu, I. (2008) Characterization and remediation of soils contaminated with uranium, Elsevier B.V, chapter 2.3-3, Pag. 479-487.
- Portugal, M.; Ferreira, V. (1971) Jazigos uraniferos portugueses, Direcção Geral MSG, Chapter 11.5.3, Pag.41.
- Rich, R.A.; Holland, H.D. ; Petersen, U. (1977) Hydrothermal uranium deposits, Elsevier B.V., Chapters 6, 3.4; pag. 64.
- USEPA, 40 CFR Parts 9, 141, and 142 *National Primary Drinking Water Regulations Radionuclides - Final Rule*.
- USEPA CFR440.32 *Effluent limitations for mine drainage from open pit and underground uranium mines*.
- Zhang, Y.; Li, J. (2012) Remediation technology for the uranium contaminated environment: a review; Elsevier B.V.; Chapters 3.3.2, 3.4; pag.1612-13.

